

I Всероссийская конференция

ХИМИЯ для автомобильного транспорта

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Новосибирск 2004

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

**I ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«ХИМИЯ ДЛЯ АВТОМОБИЛЬНОГО
ТРАНСПОРТА»**

27 - 30 октября 2004 г.

г. Новосибирск

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Организаторы конференции

- Министерство образования и науки РФ, Москва
- Научный совет по катализу ОХНМ РАН, Москва
- Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
- Центр трансфера технологий СО РАН, Новосибирск



Организационный комитет

Председатель:

В.М. Бузник Центр трансфера технологий СО РАН,
Новосибирск

Заместитель председателя:

В.А. Собянин Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН, Новосибирск

Члены Оргкомитета:

С.А. Жданок Президиум НАН Беларуси, Минск
З.Р. Исмагилов Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН, Новосибирск
В.А. Кириллов Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН, Новосибирск
Г.С. Клишин РФЯЦ ВНИИЭФ, Саров
А.Л. Лapidус Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва
В.А. Лихолобов Омский научный центр СО РАН, Омск
Г.К. Мирзоев ОАО «Автоваз», Тольятти
В.Н. Пармон Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН, Новосибирск
Н.А. Платэ ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, Москва
Г.В. Сакович Институт проблем химико-энергетических
технологий, Бийск
Г.А. Сапожников Администрация Новосибирской обл., Новосибирск
В.Г. Систер Правительство Москвы, Москва
К.А. Солнцев Институт физико-химических проблем
керамических материалов РАН, Москва

Секретариат:

Е.Б. Беликова Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН, Новосибирск
Е.Б. Резванова Центр трансфера технологий СО РАН,
Новосибирск
Л.Я. Старцева Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН, Новосибирск



ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА НА БАЗЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Розовский А.Я., Сливинский Е.В., Лин Г.И., Махлин В.А.,
Колбановский Ю.А., Платэ Н.А.

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

E-mail: rozovsk@ips.ac.ru

Рассмотрены перспективные пути переработки углеродсодержащего сырья (преимущественно природного газа) в экологически чистые моторные топлива и новейшие разработки соответствующих процессов.

Первой стадией переработки является превращение углеродсодержащего сырья в синтез-газ (смесь оксидов углерода и водорода). Для природного газа это – различные виды риформинга (паровой, углекислотный, автотермический, окислительный и т.п.). Рассмотрен окислительный риформинг природного газа в высокотемпературном химическом реакторе, разработанном на базе опыта ракетных технологий и позволяющем получать синтез-газ при окислении воздухом и/или кислородом, что резко снижает капитальные вложения и эксплуатационные затраты на стадию переработки метана. В отдаленных регионах России для этой цели может быть использован модифицированный дизельный или газовый двигатель.

В дальнейших процессах превращения синтез-газа могут быть получены метанол и диметиловый эфир (ДМЭ). Альтернативой является синтез Фишера-Тропша, в котором, благодаря использованию усовершенствованных Со-содержащих катализаторов, достигнута производительность по C_{5+} , равная $0,2 \text{ т}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$, тем самым устранен один из основных недостатков данного процесса.

Разработанная усовершенствованная технология синтеза метанола позволяет удвоить производительность существующих катализаторов при минимальном модифицировании технологической схемы.

Паровой риформинг метанола и разработанный метод очистки позволяют получить чистый водород с остаточным содержанием CO 5-20 ppm.

Разработан катализатор и процесс прямого синтеза диметилового эфира (ДМЭ) из синтез-газа в одну стадию. ДМЭ – перспективное экологически чистое дизельное

ПЛ-1

топливо и энергоноситель – может быть получен из синтез-газа любого состава, что особенно важно, имея в виду в перспективе переработку угля, возобновляемого сырья и т.п.

Из ДМЭ легко может быть получен бензин с улучшенными экологическими свойствами (сера отсутствует, содержание бензола – десятые или сотые процента, непредельных углеводородов ~1 %).

Процессы отработаны на лабораторных пилотных установках высокого давления. Синтез бензина из природного газа через синтез-газ и ДМЭ апробирован на опытно-промышленной установке при проведении риформинга природного газа в высокотемпературном химическом реакторе (совместно с ПНТЦ РКК «Энергия» им. С.П. Королева и ЗАО «Департамент НПиКО»). Процесс осуществлен при едином давлении (~5 МПа) во всей технологической цепочке.

**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССА
ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ОЛИГОДЕЦЕНОВЫХ МАСЕЛ ДЛЯ
АВТОМОБИЛЬНОГО ТРАНСПОРТА**

Матковский П.Е., Старцева Г.П., Чуркина В.Я., Алдошин С.М., Троицкий В.Н.,
Савченко В.И., Ханнанов Р.Г.¹, Демидов М.А.¹, Шамсутдинов В.Г.¹, Ильясов Г.Л.¹,
Яруллин Р.С.², Михайлович Дж.³, Йотанович К.³

Институт Проблем Химической Физики РАН, Черноголовка, Московская обл.

¹*ООО «Татнефть-Нижнекамскнефтехим-ойл», Нижнекамск*

²*АО «Татнефтехиминвест-холдинг», Казань*

³*НИС – Рафинерия нефти Нови Сад, 21000, Novi Sad,*

⁴*Put Sajkaskog odreda 4, Serbia*

E-mail: pet@icp.ac.ru

Актуальность проблемы. Интенсивное развитие техники, создание новых типов мощных двигателей, сложных машин, механизмов и приборов сопровождается повышением требований к смазочным материалам. В современной технике для смазывания элементов скольжения или качения, а также в качестве сред для передачи усилий и тепла используются различные типы масел. Применение масел способствует снижению скорости коррозии металлов, повышению долговечности и надежности работы механизмов, уменьшению удельного расхода топлива и токсичности выхлопных газов на транспорте, существенному увеличению сроков эксплуатации механизмов. В настоящее время в различные смазочные материалы перерабатывается около 1 мас. % всей добываемой нефти. Традиционно применяемые нефтяные (минеральные) масла во многих случаях уже не соответствуют современным техническим требованиям эксплуатации многих видов новой техники. Исследования и разработки по повышению качества смазочных материалов, проведенные рядом зарубежных фирм, привели к созданию и промышленной реализации процессов получения синтетических смазочных материалов, которые могут успешно эксплуатироваться при температурах от -70 до +290 °С (лучшие смазочные материалы на минеральной основе эксплуатируются при температурах от -20 до +240 °С). Срок эксплуатации синтетических смазочных материалов может достигать 8000 часов, а нефтяных масел – 500-2000 часов. Широкое применение получили синтетические масла на основе поли альфа-олефинов (ПАО). При замене нефтяных смазочных материалов на синтетические обеспечиваются реальная экономия горючего и сокращение расходов на масло, на ремонтные услуги и на уничтожение или утилизацию отходов. Замена минеральных масел на синтетические существенно улучшает экологические характеристики механизмов. Поэтому темпы роста производства

ПЛ-2

синтетических масел все более возрастают. Мировое производство синтетических масел на основе ПАО в настоящее время уже превышает 400 тыс. тонн в год. Дальнейшее наращивание мощностей производства ПАОМ лимитируется приростом производства исходного олефинового сырья (в частности – децена-1). В России синтетические масла на основе ПАО до начала 2004 года не производились. В то же время в России сейчас эксплуатируется около 22 млн легковых автомобилей (среди которых более 5 млн иномарок), 5 млн грузовиков, 600000 автобусов, большое число различных видов спецтранспорта – автомобили скорой помощи, пожарной охраны, милиции, инкассации, МЧС. Каждый автомобиль потребляет в среднем около 10 л моторных масел в год. Из этого следует, что потребление синтетических моторных ПАО-масел только в автомобильной промышленности может составить 150-200 тыс. тонн в год. Синтетические моторные масла потребляет также гражданская и военная авиация, вертолёты, морской и другой виды транспорта, ракетные и космические системы, а также другие виды спецтехники. Наряду с моторными маслами, полиальфа-олефины могут использоваться в качестве основы трансмиссионных, редукторных, вакуумных, компрессорных, холодильных, трансформаторных, кабельных, веретённых, медицинских, парфюмерных и других масел, а также в качестве теплоносителей, компонентов смазочно-охлаждающих и гидравлических жидкостей, пластификаторов для полимеров и каучуков. Из-за полного отсутствия промышленного производства синтетических ПАО-масел в России, огромный российский рынок синтетических моторных и других масел в настоящее время с большой выгодой для себя заняли зарубежные производители (фирмы Chevron, Mobil, Shell, Nesta, Esso, Amoco и др.). Реализация этой технологии в России особенно актуальна из-за того, что Россия относится к числу северных стран. Для многих её регионов характерными являются многомесячные экстремально низкие температуры.

Из изложенного следует, что создание и промышленная реализация оригинального отечественного производства синтетических ПАО-масел представляет собой важную научно-техническую и народно-хозяйственную проблему.

Отдельно следует отметить, что широкомасштабной реализации этой технологии в промышленности требуют интересы повышения обороно- способности России.

Существующие решения. В реализованных в промышленности заграничных технологиях олигомеризация децена-1 производится под действием многокомпонентных катализаторов, включающих трёхфтористый бор. Такие катализаторы характеризуются чрезвычайно высокой коррозионной активностью и являются в высшей степени физиологически опасными, требующими при работе с ними соблюдения строжайших мер безопасности (среднесуточный ПДК воздуха рабочей зоны равен 0.1 мг/кубический метр воздуха). Использование таких катализаторов в процессе олигомеризации децена-1 приводит к чрезмерно узкой ориентации производства на выпуск ПАО-4 и требует применения специальных материалов для изготовления многих единиц оборудования. В этих технологиях олигомеризат, жидкие и газообразные отходы очищаются от трёхфтористого бора и фтористого водорода водными растворами гидрооксидов натрия или калия.

Научные основы новой технологии. Разработаны и запатентованы три группы катионных катализаторов олигомеризации олефинов: $(C_2H_5)_{1.5}AlCl_{1.5}$ (ЭАСХ) – NiX_2 – $(CH_3)_3CCl$ (ТБХ) (I), ЭАСХ – $C_2H_5OCH_2CH_2OH$ – ТБХ (II) и $Al(0)$ – ЭАСХ (HCl) – ТБХ (III). Изучено влияние различных факторов на кинетические закономерности олигомеризации децена-1 и других олефинов, на строение, на фракционный состав и на физико-химические свойства получаемых олиго-олефинов. Выявлены особенности и оптимальные условия, а также получена информация о стадийном механизме катионной олигомеризации различных олефинов.

В частности, показано, что в ходе катионной олигомеризации:

- децен-1 перед вхождением в олигомерный продукт под действием разработанных катализаторов (I-III) изомеризуется в смесь позиционных и геометрических изомеров децена с внутримолекулярным расположением двойных связей;
- децены с внутримолекулярным расположением двойных связей (включая децен-5) под действием разработанных катализаторов (I-III) так же легко олигомеризуются, как и децен-1;
- в ходе олигомеризации деценов с внутримолекулярным расположением двойных связей образуются более разветвлённые, чем в случае децена-1 (и поэтому застывающие при более низких температурах) олигодецены.

Технологическое оформление процесса. ИПХФ РАН, совместно с Сербской компанией «Нефтяная Индустрия Сербии» и ООО «Татнефть-Нижнекамск-нефтехим-ойл» разработаны научные основы и оригинальное технологическое (аппаратурное) оформление процесса получения ненасыщенных, гидрированных и ароматизированных полиолефиновых основ синтетических смазочных материалов. Технологическое оформление процесса, разработанного ИПХФ РАН совместно с упомянутыми партнерами, также, как и оформление любого другого аналогичного заграничного процесса, включает узлы подготовки исходного сырья и растворов компонентов катализатора, олигомеризации деценов, выделения отработанного катализатора, очистки олигомеризата, разделения олигомеризата на узкие фракции, гидрирования выделенных узких фракций ПАО и последующего компаундирования гидрированных фракций пакетом присадок.

На этом фоне технология ИПХФ РАН – НИС - ТатнефтьНКНХойл может дополнительно содержать стадию конверсии (метатезиса) гексена-1 в децен-5, стадию предварительной или синхронной с олигомеризацией изомеризации децена-1 в смесь деценов с различным внутримолекулярным расположением двойной связи в молекуле олефина, стадию дехлорирования хлорсодержащих олигодеценов и стадию деполимеризации высокомолекулярных олигодеценов в целевые продукты. Эти стадии предназначены для улучшения технико-экономических показателей технологии, для решения специфических химических проблем и для повышения гибкости разработанной технологии по продуктам.

Показано, что наилучшим сырьём для производства ПАОМ является децен-1. Ресурсы его ограничены, а цена превышает 1000 USD за тонну. Ресурсы децена можно

ПЛ-2

удвоить, а его цену существенно снизить в результате конверсии ограниченно потребляемого гексена-1 в децен-5. Гексен-1 имеет почти в два раза более низкую цену, чем децен-1.

Попутно следует отметить, что стадия метатезиса позволяет получать не только децен-5 из гексена-1, но и тетрадецен-7 из октена-1 и смесь децена-5, додецена-6 и тетрадецена-7 из смеси гексена-1 с октеном-1. Упомянутые олефины с внутримолекулярным расположением двойных связей, также как и соответствующие им альфа-олефины, являются превосходным сырьём для получения линейных моно- и полиалкилбензолов (ЛАБ и ПАБ, соответственно). В свою очередь ЛАБ и ПАБ являются сырьём для получения быстро и полностью биоразлагающихся алкилбензол сульфонатных бытовых моющих средств, присадок к маслам, масел различного назначения, пластификаторов и многих других нефтехимических продуктов. Следует также отметить, что в составе разработанной технологии получения ПАОМ, стадия конверсии гексена-1 в децен-5 является факультативной (т. е. не является функционально необходимой).

Олигомеризация деценов по рассматриваемой технологии под действием катионных катализаторов (I-II) осуществляется в **высокопроизводительном турбулентном трубчато-щелевом реакторе** оригинальной конструкции (с поверхностью теплопереноса 40-400 м²/м³ реакционного объёма) в изотермических и изобарических условиях, при времени пребывания менее десяти минут. Этот реактор спроектирован, изготовлен и эксплуатируется без рекламаций на «Нижнекамском заводе синтетических масел». Он может использоваться для осуществления многих других быстро протекающих жидкофазных и газофазных химических и физических процессов в изотермическом режиме.

Стадия дехлорирования образующихся в ходе олигомеризации и содержащихся в олигомеризате моноклоролигодеценов предназначена для превращения «органического» хлора в ионный, который далее удаляется из олигомеризата методом водно-щелочной отмывки. Разработано шесть оригинальных способов решения этой проблемы. Разработанные способы являются универсальными и могут использоваться самостоятельно для решения аналогичных задач в других химических процессах, в нефтепереработке, а также при дехлорировании различных жидких и твёрдых хлорсодержащих органических отходов.

Стадия термической деполимеризации высокомолекулярных олигодеценов, получаемых на стадии олигомеризации и выделяемых на стадии разделения олигомеризата на фракции, предназначена для корректировки молекулярно-массового распределения и фракционного состава олигодеценов. Значение (и даже целесообразность реализации стадии деполимеризации в промышленности) резко снизились в результате того, что разработана двухкомпонентная, безопасная при транспортировке, хранении и использовании, устойчивая на воздухе доступная катионная каталитическая система (III). Использование этой системы в процессе олигомеризации обеспечивает решение проблемы регулирования фракционного состава и разветвлённости продуктов олигомеризации деценов. Расход этого

катализатора по массе и (что важнее) в денежном эквиваленте не превышает соответствующих показателей лучших известных (в том числе борфторидных) катализаторов.

Отработанный катионный катализатор и полученный из хлорсодержащих олигодеценов ионный хлор, как и в других технологиях катионной олигомеризации олефинов или алкилирования, удаляется из олигомеризата методом водно-щелочной отмывки.

Разделение олигомеризата на узкие фракции по рассматриваемой технологии производится так же, как и в других технологиях, за исключением того, что глубокий вакуум в колоннах разделения обеспечивается оригинальной паро-эжекторной вакуумной системой.

Гидрирование выделенных фракций олигодеценов по технологии ИПХФ РАН – НИС – Татнефть-НКНХ-ойл производится под действием оригинального высокоэффективного катализатора в мягких, технологически благоприятных условиях. Температура и давление на стадии гидрирования по технологии ИПХФ РАН – НИС – Татнефть-НКНХ-ойл значительно ниже, чем в случае других технологий.

Технология отработывалась на непрерывно действующей опытной установке ИПХФ РАН производительностью 250 кг олигодеценов в сутки, а также на демонстрационной, непрерывно действующей автоматизированной (компьютеризированной) опытной установке производительностью 100 кг олигодеценов в сутки. Эта установка создана совместными усилиями ИПХФ РАН и предприятия “Рафинерия Нефти Нови Сад” в рамках многолетнего продуктивного сотрудничества ИПХФ РАН с компанией “Нефтяная Индустрия Сербии”.

В результате опытной отработки технологии были наработаны и сертифицированы в специализированных организациях (ВНИИ НП, НАМИ-ХИМ, АВИАТЕХМАС) основы синтетических масел, разработаны рецептуры коммерческих масел разнообразного назначения, оформлены исходные данные на “Процесс получения олигодеценовых основ синтетических масел”, выполнено технико-экономическое обоснование процесса, а также разработаны базовый и рабочий проекты процесса производства олигодеценовых основ синтетических масел.

На основании этих документов в городе Нижнекамске построен и пущен в коммерческую эксплуатацию “Нижнекамский завод синтетических масел” мощностью 10000 тонн олигодеценовых основ синтетических масел в год. С момента подписания контракта ИПХФ РАН с компанией “Татнефть” (Инвестор) до официальной сдачи завода в эксплуатацию (25 декабря 2003 года) ушло 3.5 года. По мнению некоторых специалистов, для рассматриваемого случая - это рекорд, достойный записи в книгу Гиннеса.

Главной особенностью нового, великолепно оформленного автоматизированного завода, является гибкость технологии и то, что это предприятие с полностью завершенным технологическим циклом: от производства сырья до выпуска готовых расфасованных в собственную тару синтетических и полусинтетических масел.

ПЛ-3

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ АВТОТРАНСПОРТА. ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Исмагилов З.Р.

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

E-mail: zri@catalysis.nsk.su

Вклад автотранспорта в общее количество выбросов загрязняющих веществ, выбрасываемых в атмосферу крупных городов различными источниками, постоянно растет. По оценкам московских властей, удельный объем автомобильных выбросов в 1997 г. вырос до 92 % от валового выброса загрязняющих веществ всеми источниками. Аналогичная ситуация складывается и в других крупных городах России. Содержание токсичных веществ в отработавших газах существенно зависит от типа двигателя и его технического состояния, режима эксплуатации и марки топлива. Каталитические технологии являются основным инструментом для обезвреживания большинства выбросов.

В настоящее время работы по снижению токсичности отработавших газов автотранспорта ведутся в нескольких направлениях: совершенствование топливоподающих систем и процессов смесеобразования, использование присадок к топливам, оптимизация процессов сжигания топлив, применение эффективных каталитических нейтрализаторов.

В ИК СО РАН были разработаны каталитические нейтрализаторы для автомобилей КамАЗ, КрАЗ и автобуса "ИКАРУС". В нейтрализаторах используют гранулированные катализаторы, обеспечивающие эффективную очистку отходящих газов в диапазоне температур 250-800 °С. Установка каталитического нейтрализатора на автобус "ИКАРУС 280.33" обеспечивает снижение выбросов СО и СН на 80 % без снижения мощности и топливной экономичности. В настоящее время проводятся исследования по совершенствованию системы комплексной очистки отработавших газов дизельных двигателей в нескольких направлениях:

– повышение эффективности очистки путем введения озона перед каталитическим блоком во время пуска двигателя и холостого хода с целью снижения выбросов углеводородов;

ПЛ-3

- разработка катализатора с частичной заменой благородных металлов в нем на оксидные компоненты;
- разработка цеолитсодержащего каталитического блока для селективного восстановления оксидов азота углеводородами;
- усовершенствование конструкции нейтрализатора каталитической горелкой для очистки отработавших газов и удаления сажи во время холодного старта;
- разработка высокотемпературного плазменно-нанесенного катализатора на основе керамических и металлических высококачественных материалов для очистки отработавших газов на выходе из камеры сгорания.

ПЛ-4

УДАЛЕНИЕ ОКСИДОВ АЗОТА ИЗ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ РЕШЕНИЯ

Садыков В.А., Матышак В.А.¹, Розовский А.Я.², Лунин В.В.³, Росс Дж.⁴

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

¹*Институт химфизики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва*

²*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

³*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва*

⁴*Университет Лимерика, Ирландия*

E-mail: sadykov@catalysis.nsk.su

Рассмотрены возможности применения новых технологий для удаления оксидов азота из отходящих газов дизельных двигателей с использованием стационарных и нестационарных каталитических процессов восстановления оксидов азота дизельным топливом или продуктами его селективной трансформации в синтез-газ или олефины в компактных генераторах. Представлены результаты по разработке блочных катализаторов для таких процессов, равно как и устойчивых к сульфатации композитных адсорбентов оксидов азота. Показана перспективность сложных оксидных систем с высокой подвижностью кислорода как катализаторов процессов окисления твердых и жидких частиц дыма с участием оксидов азота, приводящих к удалению обоих типов вредных примесей.

На основе собственных и литературных данных проанализированы перспективные подходы к очистке отходящих газов дизельных двигателей от оксидов азота путем их селективного каталитического восстановления компонентами дизельного топлива или продуктами его селективного окисления. Показана возможность создания блочных катализаторов для этих процессов, обладающих необходимой эффективностью и стабильностью каталитического действия в реальных условиях дизельных выхлопов при использовании в качестве носителей активных компонентов систем, устойчивых к гидротермальному воздействию, таких как глины, пилларированные диоксидом циркония, и мезопористый сульфатированный диоксид циркония. Проанализированы проблемы нанесения таких каталитических композиций на блочные носители разного типа, включая традиционные кордиеритовые носители и носители на основе алюминиевой фольги, окисленной с помощью анодно-искровой технологии и термически стабилизированной с помощью специальных добавок.

Рассмотрены перспективы создания компактных бортовых генераторов продуктов селективной окислительной трансформации дизтоплива – олефинов и синтез-газа, являющихся более эффективными восстановителями оксидов азота как в стационарном процессе, так и в периодическом процессе накопления оксидов азота и их восстановления импульсами восстановительной смеси. Показано, что разработанные

в Институте катализа активные компоненты на основе сложных флюоритоподобных оксидов с высокой подвижностью кислорода решетки и нанесенных металлов платиновой группы являются высокоэффективными и стабильными катализаторами процессов селективного окисления, паровой конверсии и автотермического риформинга жидких топлив в синтез-газ при миллисекундных временах контакта. Разработанные в ИК катализаторы на основе каркасных фосфатов циркония и переходных металлов обладают необходимой эффективностью и стойкостью к зауглероживанию в процессах окислительного дегидрирования парафинов в олефины при малых временах контакта.

Для периодических процессов восстановления оксидов азота показана перспективность использования новых адсорбентов NO_x на основе сложных оксидов со структурами перовскита и флюорита, обладающих высокой подвижностью поверхностного и объемного кислорода и необходимой устойчивостью к сульфатации. Сочетание таких компонентов с микро/мезопористыми системами на основе столбчатых глин позволяет повысить их адсорбционную емкость и эффективность восстановления аккумулированных оксидов азота под воздействием импульсов восстановительных смесей. Аккумулирование оксидов азота на таких сложных структурированных композициях позволяет также решить проблему снижения температуры и ускорение процесса сжигания частиц сажи, накопленных на фильтрах, путем вовлечения диоксида азота в окисление данных конденсированных соединений с образованием как N_2 , так и NO . Реокисление образующегося NO в диоксид азота с участием слабосвязанного кислорода катализаторов – адсорбентов позволяет сделать процесс окисления сажи каталитическим и снять проблему обеспечения контакта ее частиц с катализатором. Это делает возможным создание саморегенерирующихся каталитических фильтров. Проанализировано влияние состава сложных оксидных систем со структурами перовскита и флюорита на подвижности кислорода в их решетке и влияние этой подвижности на закономерности окисления сажи в присутствии оксидов азота, в том числе при использовании данных оксидов, нанесенных на фильтры на основе карбида кремния.

Проанализированы литературные данные и первые результаты, полученные совместно ИК СО РАН и ВНИИЭФ (Саров) по влиянию добавок синтез-газа к дизтопливу на содержание оксидов азота в отходящих газах дизельных двигателей.

Данная работа поддерживалась ИНТАС (проект 97-11720), РФФИ (проект РФФИ-ИНТАС 97-03-71046; РФФИ 04-03-32985), МНТЦ 2529 и Интеграционными проектами 39 и 8.23 СО РАН. Авторы выражают признательность всем коллегам, участвовавшим в проведении соответствующих экспериментальных исследований.

ПЛ-5

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ТОПЛИВ В ДВС

Мирзоев Г.К., Сорокин А.И.

ОАО «АВТОВАЗ», Тольятти

E-mail: *mabl@dd.vaz.tlt.zu, dtn@dd.vaz.tlt.ru*

Необходимость снижения загрязнения атмосферы и расхода не возобновляемых видов топлива вынуждает вводить ограничения на выбросы двуокиси углерода, CO₂, в атмосферу, стимулировать работы по повышению КПД энергоустановок. В частности, в странах Евросоюза планируется введение ограничений на выбросы CO₂ для автотранспорта, что эквивалентно снижению расхода углеводородного топлива. Нормируемая величина является средней для всех автомобилей, производимых каждой фирмой. Проблема усложняется жесткими требованиями по токсичности отработавших газов, выполнение которых в настоящее время обеспечивается при работе бензиновых ДВС на стехиометрической смеси с использованием трехкомпонентного нейтрализатора (Табл. 1).

Таблица 1

Проекты Евростандартов по CO₂, даты введения в действие	Эмиссия CO₂, г/км	Эквивалентный расход бензина, л/100 км	Снижение расхода, %
Проект Еврокомитета: с 2008 г. с 2012 г.	140 120	5,87 5	22 33
Проект Европарламента с 2008 г. с 2015 г.	140 90	5,87 3,87	22 48
Европейские стандарты на токсичные компоненты			
	CO, г/км	СН, г/км	NO_x, г/км
ЕВРО – 3 с2000г.	2,3	0,2	0,15
ЕВРО – 4 с 2005г.	1	0,1	0,08

Существующий средний уровень эмиссии CO₂., при испытаниях по смешанному Европейскому циклу, для всех автомобилей Европейских производителей близок к 180 г/км и к уровню эмиссии автомобилями компакт-класса (масса при испытаниях 1350 кг), соответствует уровню эмиссии автомобиля ВАЗ – 2110, расходу бензина 7,5 л на 100км.

Зарубежные автопроизводители ведут активные работы по снижению эмиссии CO₂ в следующих направлениях:

- повышение КПД ДВС, работающих на стехиометрической гомогенной и бедной не гомогенной смесях;
- снижение массы автомобилей, их сопротивления движению; оптимизация трансмиссий;
- использование гибридных силовых установок с ДВС, энергоустановок на топливных элементах;
- использование альтернативных топлив.

Возможности снижения эмиссии CO₂ по перечисленным направлениям, на примере автомобиля ВАЗ-2110, следующие.

Средний КПД двигателя при испытании автомобиля по Европейскому циклу при расходе бензина 7,5л/100км составляет 23 %. Для снижения эмиссии CO₂ до 140, 120 и 90 г/км потребуется увеличить КПД до 29 %, 34 % и 48 %, соответственно.

По зарубежной информации, модернизация бензиновых ДВС с использованием наиболее эффективных разработок позволит повысить их КПД на 12-17 % от исходного уровня, т.е. до уровня 27 %. Современные дизели с наддувом на рассматриваемом режиме имеют КПД около 32 %. Необходимость снижения дизельными двигателями эмиссии окислов азота, образующихся в цилиндрах двигателя при его работе на бедной не гомогенной смеси, до уровня норм ЕВРО-4 потребует применения адсорбирующего нейтрализатора, снижающего КПД до 30 %.

Таким образом, в рассматриваемом случае возможно выполнение норм по CO₂ в 140 г/км при улучшении характеристик автомобиля по массе и сопротивлению движению, повышении удельной нагрузки двигателя на рассматриваемом режиме, например, путем изменения передаточного числа трансмиссии, что приводит к ухудшению динамических качеств автомобиля или необходимости применения наддува двигателя.

Снижение массы автомобиля до 800 кг с использованием модернизированных ДВС позволяет снизить расход топлива до 3,5 л/100 км, эмиссию CO₂ до 84 г/км. Организация производства части таких автомобилей от общего объема и применение модернизированных ДВС на остальных автомобилях позволит снизить суммарную эмиссию CO₂ до 140, 120 и 90 г/км при объеме производства малых автомобилей в

ПЛ-5

18 %, 47 % и 90 %, соответственно, от общего объема. При этом нужно учесть, что спрос на автомобили особо малого класса ограничен.

Отключение двигателя при остановках автомобиля с автоматическим пуском при нажатии педали дросселя позволяет повысить КПД бензинового ДВС с 27 % до 29 % и КПД дизеля с адсорбирующим нейтрализатором до 30 %. Гибридная силовая установка с современным турбодизелем, имеющим максимальный КПД 42 %, по зарубежной информации, обеспечивает снижение выбросов CO₂ ниже 120 г/км, но не сможет обеспечить выброс 90 г/км. Необходимо отметить, что, по имеющейся информации, дополнительные затраты на один автомобиль с гибридной силовой установкой составит от 3500 до 15000 €, на дизельный или бензиновый автомобиль с адсорбирующим нейтрализатором – от 3000 до 8000 €, на автомобиль с модернизированным бензиновым двигателем, выполняющий норму 140 г CO₂/км – от 600 до 1000 €.

Использование альтернативных топлив существенно расширяет возможности снижения эмиссии CO₂. Наиболее приемлемыми из них для практического использования в ближайшей перспективе являются природный и сжиженный нефтяной газы – для ДВС с принудительным воспламенением топлива и диметилэфир – для дизелей. Данные по изменению выделения CO₂ за счет изменения углеводородного состава топлива без учета возможности улучшения КПД ДВС приведены в таблице 2.

Таблица 2

Топливо, химическая формула	Теплотворная способность, МДж/кг	Эмиссия CO ₂ , кг/кг топлива	Эмиссия CO ₂ , г/ МДж	Снижение эмиссии CO ₂ , %	Эмиссия CO ₂ , г/км
Бензин C ₈ H ₁₈	44,5	3,1757	71,36	0	180
Природный газ CH ₄	50	2,75	55	23	138
Пропан C ₃ H ₈	46,6	3	64,37	10	162
Бутан C ₄ H ₁₀	46,1	3,0345	65,8	8	165
Диметилэфир, C ₂ H ₆ O	31,57	1,913	60,59	15	125*

*при КПД дизеля в расчетном режиме – 28 %.

Оценка эффективности применения этих топлив по снижению эмиссии CO₂ с учетом возможности повышения КПД ДВС, эксплуатационных характеристик топлив в сравнении с бензином и дополнительных затрат на один автомобиль приведена ниже.

Известно, что организация работы ДВС на бедной гомогенной смеси позволяет существенно повысить его КПД. При этом, широко используемые в настоящее время «трехкомпонентные» нейтрализаторы не обеспечат снижение эмиссии NO_x.

Проблема снижения эмиссии окислов азота с одновременным повышением КПД ДВС может быть решена осуществлением процесса сгорания при низкой температуре, что возможно при наличии в смеси топлива с низкой границей воспламеняемости, например, свободного водорода. Взамен водорода возможно использование водородосодержащего синтез-газа, получаемого на борту автомобиля. Например, работы, сделанные в 1973 – 1975 гг. на автомобиле Шевроле с двигателем рабочим объемом 5,75 л, оснащенным генератором синтез-газа, показали снижение расхода бензина на 26 % при движении по Федеральному ездовому циклу CVS – 3. Генератор синтез-газа работал на бензине. Состав синтез-газа (мольные доли) следующий:

$H_2 - 0,216$; $CO - 0,236$, $CH_4 - 0,01$; $CO_2 - 0,0123$; $H_2O - 0,012$, $N_2 - 0,5125$

[SAE Pap. №750027, 1975, p 1 – 13].

Результаты исследований рабочего процесса ДВС на бензине с добавками водорода, проведенные ВАЗом при участии ТГУ, показали возможность работы двигателя на бедных гомогенных смесях с повышением КПД ДВС на расчетном режиме в среднем с 23 % до 32 %. Проведенные ВАЗом лабораторно-дорожные испытания автомобиля ВАЗ 2110 показали возможность снижения эмиссии NO_x без 3-х компонентного нейтрализатора до 0,033 г/км. Исследования ДВС на бензине с добавками водородосодержащего синтез-газа, проведенные при участии ВНИИЭФ и ИК СО РАН показали практически тот же эффект. С учетом КПД генератора синтез-газа, составляющего в среднем 80 % (по теплотворной способности исходного продукта и продуктов конверсии), а также расхода топлива через ГСГ, составляющего около 25 % (по теплотворной способности) от общего количества топлива, КПД ДВС на расчетном режиме составит 28 %. При работе ДВС на топливе с октановым числом 100÷110 (природный газ, пропан-бутан) возможно повышение КПД ДВС на 5 – 7 % путем изменения степени сжатия. В этом случае КПД ДВС составит около 30 %.

ПЛ-5

Таблица 3

Характеристика ДВС, топливо	КПД ДВС на расчетном режиме	Расход энергии, МДж/100 км	Эмиссия CO ₂ , г/км	Пробег по Евроциклу на одной заправке, км	Увеличение затрат на автомобиль, €
Бензиновый ДВС, € 12, бак 40 л, 3-х компонентный нейтрализатор	23	250	180	530	0
ДВС € 9,5, бензин 23л, водород -100 л, 40 МПа	32	180	88	600	300
ДВС на природном газе, € 12, баллоны 90 л 35 МПа	23	250	137	450	300
То же, ГСГ	28	205	113	550	600
ДВС, € 12,5, пропан + 50% бутан, баллон 40 л, 0,16 МПа	25	230	150	540	250
То же, с ГСГ	28	205	134	605	550
Дизель € 18, наддув, дизтопливо, бак 40л, нейтрализатор	30	192	138	650	4000-8000
То же, на диметилэфире	30	192	116	490	4000-8000

В таблице 3 приведены экспериментально-расчетные данные по изменению эмиссии CO₂ с учетом изменения КПД ДВС, а также по оценке увеличения затрат на один автомобиль при различных способах снижения эмиссии CO₂. Приведенный анализ показывает возможность снижения эмиссии CO₂ до 140 г/км путем повышения КПД бензиновых ДВС при работе на стехиометрической смеси, применения дизелей, использования природного газа взамен бензина. Последний вариант имеет преимущество по цене автомобиля. Однако, наибольший эффект по эмиссии CO₂ при малом увеличении цены автомобиля обеспечивает процесс сгорания бедной гомогенной смеси с использованием водорода или синтез-газа. Наибольший эффект по эмиссии CO₂ могли бы обеспечить энергоустановки, работающие на водороде. Однако, создание инфраструктур по получению и доставке водорода потребителям потребует больших затрат финансов и времени. В этой ситуации модернизация традиционных ДВС для работы на смесях жидкого или газообразного топлива с водородосодержащим синтез-газом, с водородом и, затем на водороде позволит с наименьшими затратами осуществить поэтапный переход на водородную энергетику, в сравнительно короткий срок получить экологический и социальный эффекты. Таким образом, работы по ДВС над топливом с добавками водорода и бедных смесях представляются перспективными.

НАНОРАЗМЕРНЫЙ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИЙ УГЛЕРОД ДЛЯ АВТОТРАНСПОРТА И АВТОМОБИЛЕСТРОЕНИЯ

Комаров В.Ф., Сакович Г.В.

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, Бийск

E-mail: lab4@ipcet.ru

Показана высокая эффективность применения присадок алмазосодержащего углерода в смазках и резинотехнических деталях для двигателей и станков.

В производстве и эксплуатации автомобиля важное место занимает смазка, обеспечивающая долговечность работы механизмов. Преждевременный износ обусловлен возникновением сухого трения при высоких удельных нагрузках сопряженных деталей (эффект сваривания) и предельных скоростях вращения. Борьба с сухим трением помогает наноразмерный алмаз, получаемый методом взрыва. Такой алмаз имеет средний размер частиц 4–5 нм, округлую форму и $S_{уд}=360\text{--}400\text{ м}^2/\text{г}$. Структура частиц состоит из алмазного ядра, помещенного в углеродную оболочку. Такие порошки хорошо совместимы с углеводородными маслами, образуя устойчивые эмульсии, и выпускаются ФНПЦ "Алтай" (г. Бийск) [1] под товарной маркой УДАГ. Первые сведения о применении их в смазках [2] были опубликованы в 1990 году. Накопленный за последующие годы опыт их использования излагается ниже.

Трибологические испытания, проведенные в Институте металлургии им. Байкова, на машине трения с пятью последовательно увеличивающимися ступенями нагружения

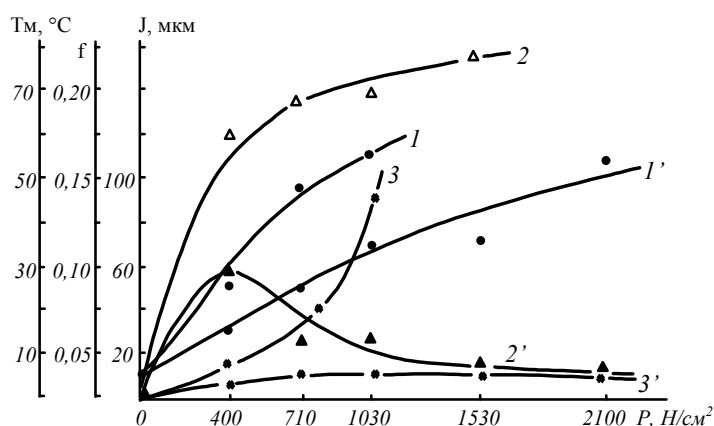


Рис. 1 – Изменение T_m (1), f (2) и J (3) для чистого масла и с добавкой УДАГ (1', 2' и 3' соответственно) при различной удельной нагрузке P .

СМЦ-2 в обобщенном виде представлены на рис. 1. Трение осуществлялось роликом из стали 6ХВ2С (HRC>60) по колодке из сплава АЛ30. Смазкой служило масло И-50 с добавкой 0,1 % УДАГ. Результат свидетельствует о значительном снижении коэффициента f (при высоких нагрузках в 5 раз) и, как

ПЛ-6

следствие, снижение температуры масла в зоне трения T_m и уменьшение износа J. Предельная нагрузка с $P=710$ повышалась до $P>2100$ Н/см². Масло ISO-220 с 0,1 % УДАГ, по данным университета Яманаси (Япония) при испытаниях по методу Судзуки, при $P=370$ Н/см² обеспечило снижение f с 0,50 до 0,05. Испытания в НИИ углеродной промышленности (Венгрия) на моторном масле SN-150 с 0,1 % УДАГ показали снижение f в 2 раза и повышение нагрузки сваривания с 1000 Н/мм² до 1200 Н/мм². Там же на трансмиссионном масле Нукотол-К 80W90 зарегистрировано уменьшение износа шестерен на 70-80 %.

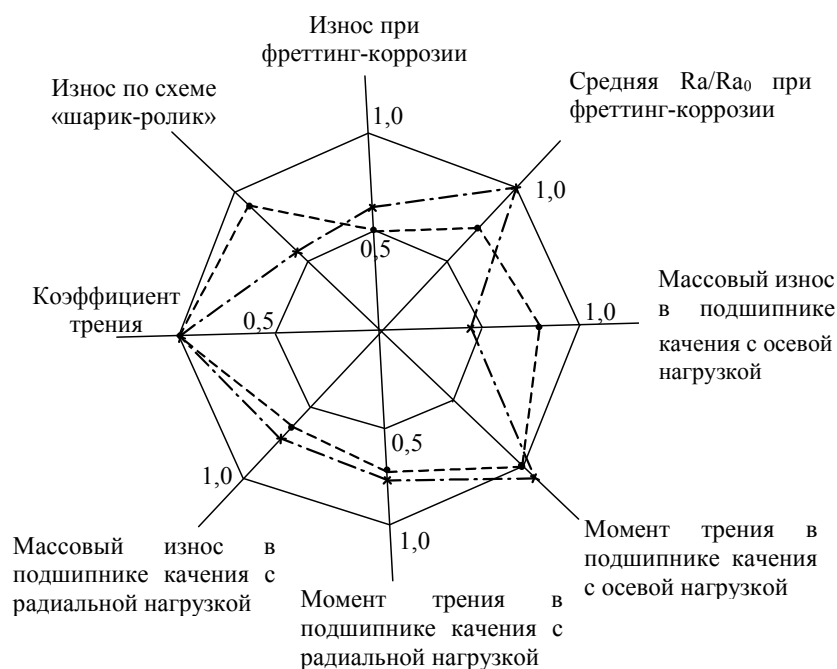


Рис. 2 – Изменение показателей добавкой УДАГ (— · —) и УДАГ+фторопласт (— —) в Литол-24.

Положительные результаты добавления 0,1% УДАГ в консистентную смазку Литол-24 приведены на обобщенной диаграмме (рис. 2). Принимая результаты на исходной маслооснове за 1 (внешний восьмиугольник) и двукратное уменьшение контролируемых характеристик за 0,5 (внутренний восьмиугольник), видим, что практически все характеристики лучше исходных, хотя существенного изменения f не обнаружено. Положительный эффект по отдельным показателям усиливается при использовании комплексной добавки УДАГ совместно с фторопластом.

Однако, главным критерием эффективности остается опыт эксплуатации. В табл. 1 приведены результаты по эксплуатации различных двигателей. Помимо снижения расхода горюче-смазочных материалов и уменьшения износа деталей, наблюдается и повышение их мощности. Испытания показали и наличие эффекта последствия, связанного с внедрением наночастиц алмаза в поверхностный слой трущихся деталей. Последнее приводит к сохранению достигнутого эффекта после промывки двигателя и смены масла на стандартное. Этот результат делает перспективной обкатку двигателя на масле с добавлением УДАГ. На Заволжском

моторном заводе было достигнуто пятикратное сокращение времени обкатки двигателя.

Таблица 1. Результаты эксплуатации двигателей на смазках с добавкой 0,1% УДАГ

Двигатель	Снижение расхода, %		Повышение компрессии, %	Повышение мощности, %	Сведения об износе
	горючего	масла			
ВАЗ 2101	6,0		12,0	4,4	уменьшился за 180 моточасов
КамАЗ 4310	8,0	14,0			уменьшился за 250 моточасов
Дизель «Комацу» SA6D-155-4A	2,0				уменьшился на 40% за 250 моточасов
Судовой двигатель 6НФД48А-2У	5,6				уменьшился в 2 раза за 2450 моточасов

В производстве автомобиля используются станки, механизмы и линии, смазка которых с добавкой УДАГ дает положительный эффект. Данные производственных проверок представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты эксплуатации станков и механизмов на смазках с добавлением УДАГ

Предприятие	Объект	Смазка	Время экспл., мес.	Результат
ПО «Кутаисский автозавод»	Станки координатно-фрезерные, шлифовальные, агрегатные фирм Японии, ФРГ и Швейцарии	Полная	6	Исчезло подтекание масла, в 2-3 раза снизился его расход. Износа нет
Орский механический завод	Станки МСО32 16К30 МК6736 16К2ОФ3С	Полная	4	На 10-15°C снизился разогрев маслостанции. Износа нет
	Шлифовальный «Ляндис»	Полная	12	Увеличился срок службы подшипников с 6 до 12 месяцев, снизился разогрев.
Химкомбинат «Россия»	Вариатор ВЦ12-131-С3	Полная	6	Износа нет
	Компрессор ВП-20/8	Узел трения крейцкопфстанины	9	Износа нет
	Пресс К-0044	Полная	4	Износа нет
	Линия 4Л-513	Полная	7	Износа нет (прежний межремонтный период 2 месяца)

ПЛ-6

Автомобиль комплектуется разнообразными резино-техническими изделиями (втулки, сальники, манжеты), износ которых отражается на межремонтном периоде. Долговечность их службы может быть увеличена введением в состав резин УДАГ [1]. Изготовление и испытание ряда таких деталей на Чебоксарском заводе им. Чапаева, представленные в табл. 3, показали значимое снижение их истираемости и остаточной деформируемости, при некотором повышении твердости и сопротивления раздиру.

Таблица 3. Характеристики РТИ с добавкой УДАГ

Марка резины и деталь	Относительное изменение			
	твердость по Шору, ед.	сопротивление раздиру, кг/см	истираемость, см ³ /квч	остаточная деформация, %
7ИРП-1315 армированная втулка сайлент-блока	1,08	1,09	0,24	0,97
7-2462 манжета уплотнительная	1,03	1,00		0,50
7-51-5003 сальник штека амортизатора	1,00	1,05	0,75	0,42
7ИРП-1100 сальник узла амортизатора	1,07	1,06	0,85	0,69
7-4004 сальник вала рулевого механизма	1,02	1,10	0,65	0,90

Литература

1. Г.В. Сакович, В.Ф. Комаров, Е.А. Петров. Синтез, свойства, применение и производство наноразмерных синтетических алмазов.// Сверхтвердые материалы – 2002 – № 3 – с. 3-18; № 4 – с. 3-17.
2. Г.В. Сакович, П.М. Брыляков, В.Д. Губаревич, А.Л. Верещагин, В.Ф. Комаров. Получение алмазных кластеров взрывом и их практическое использование.// ЖВХО им. Менделеева – 1990 – т. 35 – № 5 – с. 600-602.

**ПРОИЗВОДСТВО АВТОБЕНЗИНОВ И ДИЗТОПЛИВА ИЗ ПРЯМОГОННЫХ
ФРАКЦИЙ НЕФТЕЙ И ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ
ПРОЦЕССА “ЦЕОФОРМИНГ” НА МАЛОТОННАЖНЫХ УСТАНОВКАХ**

Степанов В.Г., Ионе К.Г.

НИЦ "Зеосит" Объединенного института катализа СО РАН, Новосибирск

E-mail: zeosit@batman.sm.nsc.ru

В работе рассмотрены вопросы, касающиеся производства автобензинов и дизтоплива на региональных малотоннажных заводах получения моторных топлив из нефтей и газовых конденсатов.

Надежное снабжение автотранспорта моторными топливами является одним из важнейших факторов нормального функционирования экономики любой страны. Традиционным первичным сырьем для производства моторных топлив - автомобильных бензинов и дизельного топлива являются нефть и газовый конденсат. Это особенно актуально для решения проблем по обеспечению моторным топливом регионов России, имеющих собственные ресурсы углеводородного сырья (нефти, газового конденсата) и удаленных от промышленных центров нефтепереработки. В последнем случае для покрытия собственных потребностей регионов или отдельных предприятий производство моторных топлив осуществляют на малотоннажных (20-300 тыс. т/г) установках или заводах (мини-НПЗ) по переработке нефти или газового конденсата.

Первичную переработку нефти и газового конденсата осуществляют путем ректификации сырья на ряд прямогонных фракций, в т.ч. бензиновую и дизельную.

Прямогонные бензиновые фракции (ПБФ) не могут быть непосредственно использованы в качестве автобензинов, в первую очередь, вследствие их низких октановых чисел. Повышение октановых чисел ПБФ возможно несколькими путями - добавлением антидетонационных присадок; компаундированием с высокооктановыми компонентами (кислородсодержащими соединениями, алкилатами, риформатами и т.п.); применением процессов нефтепереработки. На региональных мини-НПЗ производство высокооктановых автобензинов из ПБФ путем компаундирования с октаноповышающими добавками, антидетонаторами и/или высокооктановыми компонентами весьма проблематично. Последнее связано, как правило, с низкими

ПЛ-7

октановыми числами ПБФ вкуче с необходимостью иметь большие количества высокооктановых компонентов для компаундирования (см. рис. 1), а также требованиями нормативов, ограничивающих содержание в автобензинах октаноповышающих добавок и/или антидетонаторов.

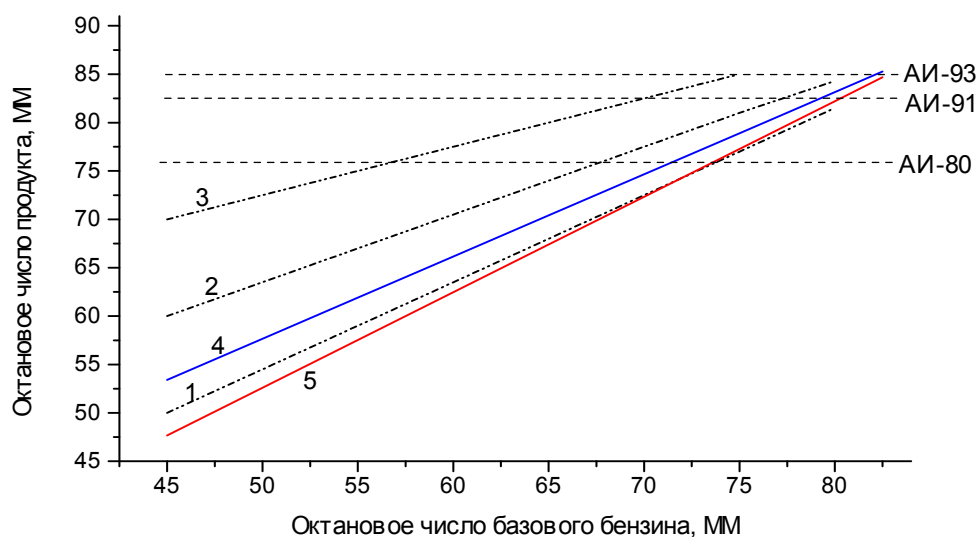


Рис. 1. Влияние исходного октанового числа базового бензина на расчетное октановое число продукта при компаундировании с высокооктановыми компонентами и октаноповышающими добавками.

- 1-3 – при компаундировании с 10 (1), 30 (2) и 50 % об. высокооктанового компонента - ароматической фракции с ОЧ = 95 ММ;
- 4 – при компаундировании с метилтретбутиловым эфиром (при максимально допустимых 15 % об. МТБЭ);
- 5 – при компаундировании с N-метиланилином – присадки типа АДА, «Экстралин» (при максимально допустимых 1,3 % об. N-метиланилина).

Поэтому наиболее оптимальным для региональных мини-НПЗ является вторичная переработка ПБФ каталитическими процессами, позволяющими не только повысить октановые числа бензинов, но и снизить в них содержание общей серы. При этом желательны производства, позволяющие производить сортные автобензины без предварительной стадии серо- или гидроочистки, применения водородсодержащего газа и компаундирования, что способствует улучшению их экономических показателей.

Таким процессом, позволяющим производить из углеводородного сырья, выкипающего до 120-250 °С, высокооктановые автобензины различных марок (от АИ-80 до АИ-95) зимних и летних видов без дополнительного компаундирования и применения антидетонаторов, является процесс "цеоформинг" [1-3], основанный на применении катализатора типа ИК-30, приготовленного на основе синтетического цеолита.

В процессе цеоформинга с помощью катализатора ИК-30 происходит повышение октанового числа углеводородных фракций от 40-60 ММ до 85-88 ММ (до 93-97 ИМ). На катализаторах цеоформинга типа ИК-30 возможна переработка углеводородного сырья совместно с олефинсодержащими газами, что позволяет вовлекать в производство автобензинов углеводороды C_2-C_5 природного и попутного нефтяного газов, ШФЛУ и т.п., через стадию их пиролиза. Катализатор и сам процесс не требуют предварительной серо- или гидроочистки сырья и применения водородсодержащего газа. В случае переработки сернистых фракций одновременно с повышением октановых чисел происходит обессеривание первых (сера в виде H_2S отделяется вместе с газообразными продуктами реакции), что позволяет получать бензины с остаточным содержанием общей серы 0,03-0,05 % масс., соответствующих требованиям современных стандартов.

Процесс «цеоформинг» внедрен в отечественной промышленности и за рубежом:

- 1992 г. - Нижневартровский ГПЗ – первая опытно-промышленная установка цеоформинга мощностью 5 тыс. т/г по сырью – стабильному газовому бензину;
- 1997 г. - НПЗ "Glimar" (г. Горлице, Польша) - установка мощностью 40 тыс. т/г, сырье – прямогонный нефтяной бензин;
- 2002 г. - ООО "Виртуоз" (ПО "Азот", г. Рустави, Грузия) - установка мощностью 30-40 тыс. т/г (мощность варьируется в зависимости от режима производства бензина), сырье – различные углеводородные фракции, выкипающие в интервале 35-220 °С.

Целевые продукты установок - автобензины типа АИ-80, АИ-92, АИ-95, Eurosuper-95 и сжиженный газ марки СПБТ. Установки созданы на основе технологии и базовых проектов, разработанных НИЦ «Цеосит» ОИК СО РАН. В настоящее время на разных стадиях разработки и строительства находится ряд установок цеоформинга мощностью от 5 до 100 тыс. т/г для различных предприятий России, Киргизии, Казахстана и Украины.

На катализаторах типа ИК-30 возможна переработка в высокооктановые бензины и более тяжелого сырья – как керосиновых, дизельных фракций, так и более широкого фракционного состава – фракций, выкипающих от 35 до 350 °С. При переработке тяжелых фракций происходит их частичное обессеривание и снижаются температуры помутнения и застывания. Однако переработка дизельных фракций на катализаторах типа ИК-30 приводит не только к уменьшению выхода дизтоплива, но и к существенному падению их цетанового числа (см. рис. 2), что уже не позволяет

ПЛ-7

получать из них сортное дизельное топливо даже с применением промоторов воспламенения.

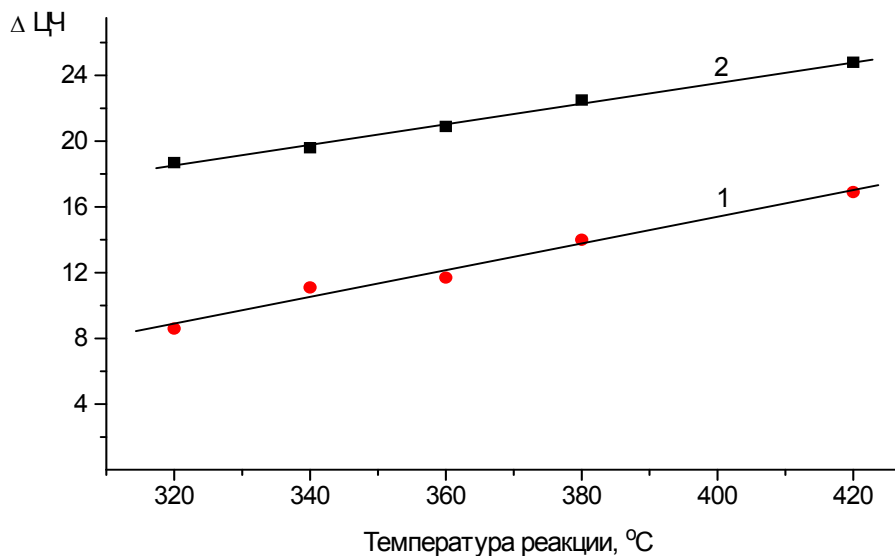


Рис. 2. Влияние температуры реакции на величину уменьшения цетанового числа (Δ ЦЧ) *n*-парафинов C_9 - C_{20} при превращении прямогонных дизельных фракций Верх-Тарской нефти (1) и Жанажолского газового конденсата (2) на катализаторе типа ИК-30. (В обоих случаях цетановое число исходных фракций - 46).

В то же время прямогонные дизельные фракции нефтей и газовых конденсатов большого ряда месторождений могут быть непосредственно, или после добавления к ним соответствующих присадок, использованы в качестве дизельного топлива [3]. На установке атмосферной ректификации сырья мини-НПЗ производится выделение дизельного топлива - товарного продукта, прямогонного бензина и тяжелой фракции, выкипающей выше 300-350 °C (мазута).

В целом, относительно низкие эксплуатационные затраты и капитальные вложения для установок атмосферной ректификации и цеоформинга, а также простота технологии самого процесса цеоформинга делают его вполне рентабельным для реализации в составе малотоннажных заводов по производству моторных топлив (дизтопливо и автобензины) в удаленных от крупных НПЗ районах страны, имеющих запасы нефти или газового конденсата.

Литература

1. Степанов В.Г., Ионе К.Г. –Химия и технология топлив и масел, 2000, № 1, с. 8-12.
2. Патенты РФ №№ 2024585, 2053013, 2137809, 2163624, 2190005, 2186089, 2208624.
3. Степанов В.Г., Ионе К.Г. –Катализ в промышленности, 2003, № 2, с. 49-60.

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ДОРОЖНЫХ ПОКРЫТИЙ

Крутько Н.П., Опанасенко О.Н., Минин А.В.¹

*Государственное научное учреждение «Институт общей и неорганической химии НАН
Беларуси», Республика Беларусь, Минск*

¹*Департамент «Белавтодор» Министерства транспорта и коммуникаций Республики
Беларусь, Республика Беларусь, Минск*

E-mail: ionch@igic.bas-net.by

В настоящее время в республике эксплуатируется свыше 28 тыс. км дорог, или почти каждый 2-й километр, на которых превышены сроки между капитальными ремонтами, и почти 13 тыс. км - между средними ремонтами.

В создавшихся условиях успешная работа отрасли, а в результате и улучшение состояния дорожной сети, во многом зависит от разработки и внедрения прогрессивных энерго-и ресурсосберегающих технологий и материалов. Поэтому при решении проблем повышения технического уровня и долговечности автомобильных дорог важная роль отводится новым органическим вяжущим – модифицированным битумам, битумным эмульсиям и холодным технологиям на их основе. В связи с этим в ИОНХ НАН Беларуси проводятся фундаментальные и прикладные исследования, направленные на разработку физико-химических основ регулирования свойств и получения новых дорожно-строительных материалов.

Во внедрении новых прогрессивных технологий мы избрали несколько основных направлений. Прежде всего, это улучшение качества битумов, которое может быть достигнуто введением в состав вяжущего полимеров различного химического строения, аполярных реагентов и поверхностно-активных веществ. Разработка высококачественных битумных эмульсий, включая модифицированные битумы и их использование в различных технологиях, таких как устройство шероховатых слоев износа; производство гравийно-эмульсионных смесей для конструктивных слоев дорожных одежд с использованием местного бедного карьерного материала, повторное использование старого асфальтобетона совместно с эмульсией и композиционными вяжущими, использование эмульсии для гидроизоляции покрытий, производство и применение холодных складированных смесей для ямочного ремонта.

Следует подчеркнуть, что успешное внедрение новых энерго- и ресурсосберегающих технологий на основе битумных эмульсий возможно только при выполнении комплекса технических, научных, организационных мероприятий. Это и создание производства по получению узкофракционированного обеспыленного кубовидного щебня, организация выпуска в Республике специальных машин и оборудования для производства и работы с битумными эмульсиями. Это и решение наиболее сложной и важной проблемы по исходным материалам для битумной эмульсии – разработка отечественных эмульгаторов и адгезионных добавок и организация их производства. Большое внимание уделяется нами и решению проблемы зимнего содержания дорог, так как основные разрушения дорожного покрытия связаны с перепадом температур и использованием устаревших материалов.

ПЛ-9

ДОРОЖНЫЕ БИТУМЫ, МОДИФИКАТОРЫ КАЧЕСТВА БИТУМОВ, АСФАЛЬТОБЕТОНЫ. СТАБИЛЬНОСТЬ ДОРОЖНЫХ ПОКРЫТИЙ

Унгер Ф.Г., Эфа А.К.¹, Цыро Л.В., Александрова С.Я., Андреева Л.Н.²

Томский государственный университет, Томск

¹*ООО «Строительная Лаборатория», Томск*

²*Институт химии нефти СО РАН, Томск*

E-mail: unger@hf.tsu.ru, unger@ipc.tsc.ru

Развитые теоретические положения спиновой природы строения и преобразования нефтяных дисперсных систем [1, 2] позволили по-новому отнестись к проблемам старения и стабильности дорожных битумов, обоснованному выбору их модификаторов и каменного материала к асфальтобетонам [3, 4, 5]. Разберем наш новый подход к совокупности проблем, объединенных названием “материал для наружной части дорожной одежды”.

1. Коллоидная структура битума и асфальтобетона определяется не зарядовыми, а спиновыми дипольными свойствами соединений, входящих в его состав. Поэтому определяющими в структуре битумов и наполнителя являются химические соединения: 1) представляющие собой свободные радикалы, 2) обладающие спиновыми дипольными моментами, 3) в которых электронные орбитали полностью замкнуты и не дают существенных спиновых дипольных моментов. Первые - соединения, обладающие хотя бы одним неспаренным электроном, вторые - соединения с π -орбиталями и гетеросоединения, третьи – соединения, внешние орбитали которых образуют исключительно σ -связи. В битумах нет соединений с большим зарядовым дипольным моментом и большой диэлектрической проницаемостью.

Эти фундаментальные положения о структурных особенностях асфальтобетонов в достаточной мере разработаны теоретически и неоднократно подтверждены в практике строительства дорог. Они подробно описаны в [1-4] и комментариев не требуют.

2. Соотношение указанных соединений полностью определяет прочностные свойства битумов, которые могут быть нарушены применением каменных материалов с очень высоким парамагнетизмом (т. н. кислые породы, парамагнетизм которых много выше парамагнетизма асфальтенов - 10^{21} против 10^{19} спинов/грамм).

Изменение количества стабильных слоев вокруг силового парамагнитного центра в ассоциате приводит к изменению свойств битума. Это - прежде всего перераспределение материала сольватных слоев другими, внесенными каменным материалом парамагнитными центрами. Если удельное количество парамагнитных молекул поверхности каменного материала соответствует поверхностному парамагнетизму битума, то искажения структуры битума не произойдет. Такая

ситуация характерна для “основного” каменного материала, что ведет к хорошему совмещению. Превышение на два порядка этой величины каменным материалом кислых пород неминуемо приводит к локальному искажению структуры битума и несовместимости этих материалов. Модель искажения такова: из ассоциатов, расположенных близко к поверхности камней наибольшая часть сольватных слоев «перетягивается» на поверхность каменного материала, а сами ассоциаты лишаются оболочек и по своей структуре приближаются к асфальтенам - концентрату ядер ассоциатов, что равносильно размещению на границе битум - каменный материал слоя порошка асфальтенов.

Очевидно, что хорошая совместимость с кислыми породами определяется значительным запасом в битуме ароматических углеводородов в сольватных слоях сложных структурных единиц. Именно поэтому наилучшими свойствами обладают битумы из высокоароматизированных нефтей, которые совмещаются достаточно хорошо почти со всеми видами горных пород, а наихудшими - битумы нефтей парафинового типа.

3. Структура битумов имеет центральносферическое строение, в центре структуры расположен силовой центр в образе парамагнитной молекулы. Силовые свойства центра компенсируются слоями спин-поляризованных молекул, обладающих свойствами притягиваться к свободным радикалам центра. Образованные таким образом коллоидные частицы равномерно размещены в дисперсионной среде молекул с σ - связями. Очевидно, что соотношение указанных молекул определяет величину и прочность коллоидных частиц и всей дисперсной системы в целом.

Центральносферическое строение коллоидной частицы обменного типа предполагает наличие силового центра в виде достаточно активного свободного радикала, рекомбинации которого препятствует защитный слой спин-поляризованных молекул. С точки зрения статических силовых полей не важна химическая структура центра, важно существование генерируемых центром мощных полей, удерживающих сольватные слои спин-поляризованных молекул. Теоретически также не важен принцип построения центра ассоциативных комбинаций битумной коллоидной частицы - PLATE TO PLATE (пластины, графитоподобные слои) или ONION SKIN (слоев “луковой кожицы”), где силовой центр имеет небольшой размер и не доступен для химического воздействия, - поскольку качественные показатели битумов зависят только лишь от физико-химических свойств молекул сольватных оболочек, а их взаимодействие с центральным радикалом - от силовых полей молекул первой у силового центра оболочки и центрального радикала.

4. Долговечность структуры битумов зависит от стойкости силового центра дисперсной частицы. Если этот центр представлен активной парамагнитной частицей, силовые параметры которой компенсированы прочными сольватными слоями спин-поляризованных молекул (как, например, у компаундированных остаточных битумов), то такой коллоидной частице обеспечено долгое неизменное состояние. Если же центр является собой пачечную структуру типа графитоподобного кристаллита, то, несмотря на сравнительно хорошие прочностные характеристики битума в момент его

ПЛ-9

изготовления, этому битуму обеспечено быстрое старение и, как результат - быстрое разрушение дороги за счет роста кристаллитов.

Нами разработана методика рентгеноструктурного анализа количества кристаллитов в асфальтенах [6] и показано, что в асфальтенах *сырых* нефтей обнаруживается не более 5 % пачечных структур, высокое содержание - в асфальтенах окисленных и особенно переокисленных через длительные и чрезмерные температурные воздействия битумах, а также в нефтяных пеках и полукоксах, в битумной массе, изъятой из отслуживших дорожных покрышек. В компаундированных битумах соотношение пачечных структур к аморфным мало. В самых лучших образцах их нет вообще, что соответствует битумам, полученным при низких температурах при отсутствии элементов коксования.

Итак, экспериментально, в битумных и других нефтеподобных системах обнаруживается два *вида* ядер ассоциативных комбинаций. Один проявляет полностью аморфные свойства, составляет основу природных нефтей и не окисленных битумов, его стабильность доказывается многими миллионами лет залегания в нефтяных ловушках. Другой вид обладает кристаллическими свойствами, быстро растет в количестве при температурных воздействиях, приводит к графитоподобному материалу все валовое количество нефтеподобной системы и таким образом делает ее нестабильной. Можно констатировать, что появление в битумной системе с аморфным парамагнитным силовым центром ассоциатов пачечных графитоподобных структур является первичным актом фазового перехода, и ведет к быстрому преобразованию материала в графитоподобную, непригодную для дорожного покрытия массу. Появление пачечных структур аналогично появлению «раковой опухоли» в материале битума [3]. Это и является *причиной* старения битумных материалов, худшего качества окисленных битумов по сравнению с компаундированными.

Отметим, что указанное явление обнаруживается как в методе рентгеноструктурного анализа, так и в методе ЭПР, где пачечные структуры проявляют зарядовые свойства и дают линию поглощения электронов проводимости (линия Дайсона). Неспаренные электроны в такой структуре определяются как спиновые силовые центры подвижных электронов проводимости, в силу чего в реакцию перехода в кристаллическое состояние втягиваются все новые и новые молекулы сольватных оболочек (рост «раковой опухоли»).

5. Долговечность структуры битума зависит и от неизменности совокупной структуры дисперсной системы и каменного материала, который связывается битумом. Если каменный материал имеет очень высокий парамагнетизм, то происходит перераспределение молекул в битумной дисперсной системе, ядра коллоидных частиц оголяются, и асфальтобетон проявляет излишнюю хрупкость и плохую адгезию к камням. Такими свойствами обладают кислые каменные материалы, и их применение может необратимо испортить самый лучший битум.

6. Применение модификаторов позволяет исправить многие негативные качества асфальтобетона, однако, не существует универсального модификатора для исправления всех его технических характеристик.

Прежде всего, модификаторы исправления стабильности окисленных битумов, которые не долговечны. Далее, адгезия битумов к каменным материалам исправляется, но средствами, отличными от стабилизирующих битум. Так, полимерные модификаторы совершенствуют физические свойства битумов. Спектры ЭПР модифицированных полиолефинами битумов обнаруживают уменьшение линии электронов проводимости в окисленных битумах и общее улучшение механических свойств остаточных. Особенно интенсивно убираются электроны проводимости с помощью окисленных атактических полипропиленов, которые, по-видимому, являются наиболее перспективными модификаторами для исправления кристаллической структуры битумов, подвергнутых при их получении температурным перегрузкам. Нам не известно других модификаторов, которые бы столь же эффективно убирали из битума пачечные структуры, как окисленные атактические полипропилены, хотя указанные модификаторы не улучшают свойство адгезии к кислым каменным материалам. Наилучшими в этом плане являются полиэтиленполиамины и их производные. Итак, модификаторы имеют различный спектр воздействия на битум, универсальных же модификаторов нет.

7. Анализ практики дорожного строительства и теоретических разработок для улучшения асфальтобетонных смесей, модификаторов различного типа для указанных целей приводит к выводу, что большинство модификаторов модифицирует сам битум и его свойства, а не свойства в дальнейшем производимого асфальтобетона. Кроме свойств самого вяжущего большую роль играет адгезионный фактор. И если свойства вяжущего должны удовлетворять определенным требованиям, связанным с нагрузкой и климатическими условиями, то свойства каменного материала в различных местностях на территории России различны. Отсюда потребность разработки различных модификаторов для различных каменных материалов. В сущности, таких проблем уже три - различные заводы с различными нефтяными ресурсами производят как окисленный, так и остаточный битум, у которого нужно исправлять свойства стабильности *по-разному*, различными модификаторами. Возможно, универсальным мог бы быть модификатор с целевым предназначением исправления физико-механических свойств (это не свойства стабильности во времени). Однако, модификатор физико-механических свойств для разных климатических зон универсальным никак быть не может. Третья проблема - адгезия различных каменных материалов с различными битумами. И в рамках всех этих требований ставится задача разработки универсального модификатора, добавляемого в битум прямо на заводе-изготовителе. Такая идеология представляется весьма ущербной.

8. Небольшое количество дорогого модификатора, предназначенного для улучшения адгезионных свойств, требуется лишь в областях поверхности каменных материалов, а никак не в объеме битумной массы. Уже разработаны и выпускаются специальные модификаторы, которые наносятся на поверхность каменных материалов до перемешивания их с битумом. Например, гранулы «ВЕСТОПЛАСТ» или «ЭЛВАКС-Б», их добавляют в каменную смесь после ее осушки и разогрева до введения битумного связующего. Каменный материал может быть модифицирован также

ПЛ-9

неорганическими материалами, и здесь большое поле деятельности по утилизации так называемых отходов.

9. Наиболее редки, но предельно необходимы в условиях отечественной повсеместно распространенной технологии использования окисленных в битум гудронов, модификаторы блокирования роста микрокристаллитовых зародышей пачечных структур. Если это достигнуто, то длительность работы асфальтобетона на дороге при прочих равных условиях возрастает в два - три раза. Нам удалось разработать модификатор, предотвращающий старение битумных вяжущих любого типа, и в особенности получаемых в процессе барботажного окисления.

10. Наиболее прогрессивный путь улучшения асфальтобетонов - это путь перехода на заводах к технологии компаундированных неокисленных битумов. Другой путь - это применение технологии более низкотемпературного режима окисления, при котором количество образующихся пачечных микрокристаллитов много меньше, нежели в условиях обычных режимов окисления.

Литература

1. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. “Фундаментальные аспекты химии нефти”. Новосибирск-ВО “Наука”- Сибирская издательская фирма РАН.-1995г.- 187 стр.
2. www.demon.co.uk/cambsci/homepage.htm F.G. Unger and L.N. Andreeva, Fundamentals of oil chemistry. Nature of asphaltenes and resins. Dept. Of Chemistry, Tomsk State University, Russia SBN 1898326940, 234x156 mm, approx. 230 pages, cased, summer 2000, £60.00 CAMBRIDGE INTERNATIONAL SCIENCE PUBLISHING. Catalogue of PUBLICATIONS 1999-2000.
3. Унгер Ф.Г., Эфа А.К., Цыро Л.В., Нехорошев В.П., Андреева Л.Н. Пилюля от раковой опухоли битума // Автомобильные дороги. – 1998. – № 11. – С. 22-23.
4. Эфа А.К, Цыро Л.В., Андреева А.Н., Александрова С.Я., Унгер Ф.Г. О причинах структурного старения битума. Химия и технология топлив и масел. 2002, № 2 С. 38 – 43
5. Эфа А.К., Цыро Л.В., Андреева Л.Н., Александрова С.Я., Нехорошев В.П., Унгер Ф.Г., Некоторые причины старения асфальтобетона и способы их устранения. Химия и технология топлив и масел, 2002, №. 4, С. 5 – 9.
6. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н., Кухаренко О.А. Особенности измерения степени кристалличности нефтяных дисперсных систем методом рентгеновской дифракции. Нефтехимия 1994 Т. 34, № 4 С. 310-318.

ПЛ-10

**НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПЕРФТОРОЛЕФИНОВ ДЛЯ РЕШЕНИЯ
ПРОБЛЕМ АВТОМОБИЛЬНОГО ТРАНСПОРТА**

Фурин Г.Г., Ильин А.А.¹, Иванова Л.М.¹, Бахмутов Ю.Л.¹, Ильин А.Н.¹

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

Новосибирск

¹*ОАО «Галоген», Пермь*

E-mail: furin@nioch.nsc.ru

Автомобильный транспорт занимает устойчивые позиции, все время наращивая мощности производства и сферы применения. Выход на рынок потребительских товаров ставит вопросы резкого увеличения качества изготавливаемых автомобилей, качественного улучшения экологии эксплуатации, снижения эксплуатационных затрат и удлинение срока эксплуатации. Без применения новых материалов и новых наукоемких технологий этого сделать невозможно. Высокие эксплуатационные характеристики имеют потенциально новые материалы, получаемые на основе органических соединений фтора. Последние на многочисленных примерах уже показали свои преимущества перед углеводородными материалами. Роль их в решении практических задач уже признана в промышленности, и наблюдается заметный рост их практического использования.

Авторы на основе собственных разработок в докладе излагают не только подходы к созданию промышленных технологий производства фторматериалов, но и анализируют проблемы и задачи, которые могут быть решены при производстве и эксплуатации автомобилей, используя новые фторматериалы и наукоемкие технологии. Рассмотрен комплекс подходов для создания сырьевой базы ключевых полупродуктов, содержащих атомы фтора, и показаны достижения в создании производственных мощностей фторматериалов, имеющих в настоящее время повышенный спрос в промышленности. Приводятся примеры новых фторматериалов, применение которых в автостроении и эксплуатации автомобилей могут существенным образом повысить качество производимых машин, их экологическую безопасность, повышение эксплуатации многих механических узлов и традиционных материалов, включая не только синтетические полимеры, но и механические узлы и агрегаты.

Обсуждаются вопросы нанесения масло- и водостойких покрытий на стекло, показана эффективность обработки тканевых материалов внутренней отделки автомобилей, придающей им устойчивость к возгоранию и не создающей пламени при воздействии открытого огня, предлагаются новые фторсодержащие смазки для механических устройств, которые по своим эксплуатационным свойствам существенно

ПЛ-10

превышают используемые. Показаны примеры обработки резино-технических деталей фторреактивами, создающими на поверхности резины защитные пленки, приближающиеся по своим свойствам к фторполимерам и придающие используемым материалам свойства ненабухаемости в парах бензина, увеличивающие устойчивость к стиранию, обладающие низким коэффициентом трения, сравнимым с фторопластами, и сохраняющие свои эксплуатационные свойства под действием света. Приводятся примеры применения модифицированных фтором акрилатов и эпоксидов для создания защитных покрытий от коррозии металлических узлов автомобиля. Созданы на базе модифицированных фтором эпоксидов клеи, которые могут быть использованы при сборке корпусов автомобилей вместо традиционной сварки. Применение новых технологий обеспечивает решение задач двух типов: модификации свойств уже используемых материалов и упрощение технологии создания на их основе нового качества изделий.

Рассматриваются новые разработки по применению фторсодержащих поверхностно-активных веществ в процессах никелирования и хромирования деталей, создающие экологически безопасные и чистые условия для работающих на этих участках. Создано очищающее средство для систем охлаждения автомобильного мотора и карбюратора. На основе частично фторированных спиртов созданы порошки, используемые для тушения пожаров, и заливочные компаунды с высоким удельным объемным (порядка 10^{15} - 10^{16} Ом/м³) сопротивлением.

Рассмотрен комплекс проблем и направлений ускоренного применения фторматериалов для решения ряда задач, стоящих перед автомобильной промышленностью. Созданные производственные мощности полностью могут удовлетворить потребность этих производств в новых материалах.

Литература

1. Ильин А.А., Бахмутов Ю.Л., Ильин А.Н., Иванова Л.М., Фурин Г.Г., Толстикова Т.Г. // Fluorine Notes. 2003, Vol. 5 (30) Sep.-Oct. (<http://www.fluorine.ru>).
2. Ильин А.А., Бахмутов Ю.Л., Иванова Л.М., Фурин Г.Г., Толстикова Т.Г., Сухинин В.С. // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. Вып. 1. С. 102-105.
3. Фурин Г.Г. // Журн. орг. Химии. 2002. Т. 38. Вып. 7. С. 967-1003.



УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

- Секция I Экология автомобиля
УД-I-1 ÷ УД-I-19**
- Секция II Химия горюче-смазочных материалов
УД-II-1 ÷ УД-II-22**
- Секция III Автокосметика
УД-III-1 ÷ УД-III-6**
- Секция IV Химия автодорожных покрытий
УД-IV-1 ÷ УД-IV-2**
- Секция V Альтернативные двигатели и топлива
будущего
УД-V-1 ÷ УД-V-4**

УД-I-1

**УТИЛИЗАЦИЯ ОТРАБОТАННЫХ АВТОШИН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ТЕРМИЧЕСКОГО СОЛЬВОЛИЗА**

Андрейков Е.И., Амосова И.С., Чупахин О.Н., Гриневич Н.А.¹

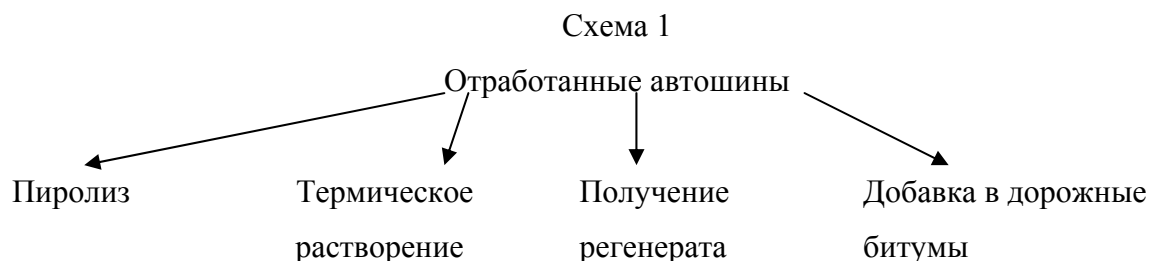
Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург

¹*Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург*

E-mail: cc@uos.uran.ru

Рассмотрены основные закономерности термического сольволиза резиновой крошки в органических растворителях и варианты применения этого процесса для утилизации отработанных автошин. Показаны преимущества технологии с использованием в качестве растворителя тяжелых нефтяных остатков.

Переработка большого количества отработанных автошин является серьезной экологической проблемой [1]. Решение проблемы утилизации использованных шин требует разработки экологически безопасных технологий с получением ценной товарной продукции. Основные направления переработки отработанных автошин представлены на схеме 1.



Термическое растворение резиновой крошки, полученной путем измельчения отработанных автошин, исследуется как альтернатива процессу пиролиза с получением продуктов, имеющих достаточно высокую рыночную стоимость.

Основными продуктами как процесса пиролиза, так и процесса термического растворения автошин являются газы, жидкие продукты и твердый остаток, представляющий собой наполнитель резины, технический углерод и неорганические добавки. При пиролизе автошин полученные газы используются для нагрева реактора пиролиза, твердый остаток может быть применен для получения сорбентов или взамен товарного технического углерода, жидкие продукты – как добавки к топливу. Из-за

УД-I-1

относительной сложности аппаратного оформления и невысокого качества получаемых продуктов технология пиролиза не нашла широкого распространения.

Термическое растворение резиновой крошки проводится в среде растворителя при более низких температурах, по сравнению с температурами, используемыми при пиролизе. Это позволяет увеличить количество жидких продуктов за счет пониженного выхода газов, а также изменять их качество, варьируя растворитель.

В результате выполненных исследований по термическому растворению крупной резиновой крошки (размер частиц 5 – 20 мм), полученной путем измельчения отработанных автошин, в органических растворителях показано:

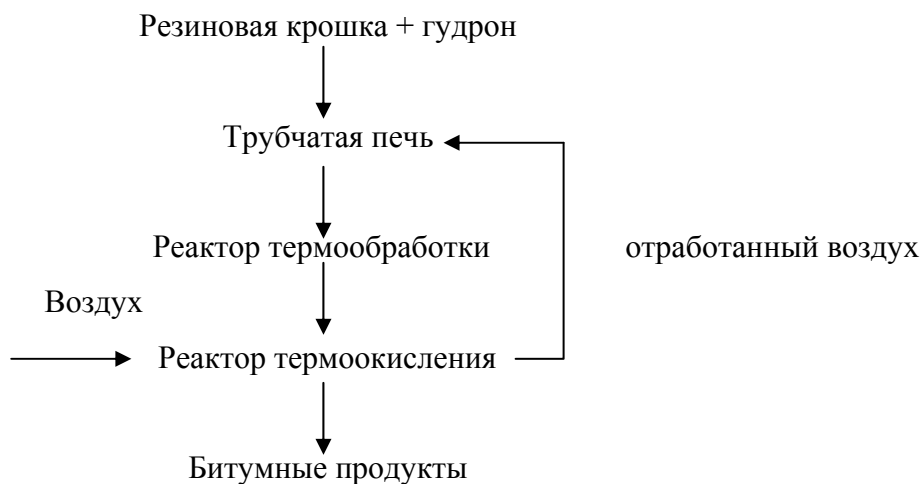
1. Степень растворения резиновой крошки в различных индивидуальных и технических растворителях при температурах 300-400 °С составляет около 70 вес. %, нерастворимый остаток представляет собой, в основном, мелкодисперсный технический углерод. Выход газов при 300 °С составляет не более 1 вес. %.
2. Жидкие продукты термического растворения представляют собой, в основном, вещества, на 85 – 90 % растворимые в гексане (масла). При повышении температуры процесса снижаются средний молекулярный вес масел и доля олефиновых соединений, увеличивается содержание циклических и ароматических соединений.
3. Органические растворители по отношению к процессу термического растворения делятся на инертные, которые не вступают в реакцию с продуктами термолиза резины, и активные растворители, которые образуют новые соединения с промежуточными реакционноспособными продуктами распада резины.

Применение в качестве растворителя тяжелых нефтяных остатков позволяет провести процесс термического растворения резины при атмосферном давлении. В этом случае суммарный продукт реакции представляет собой суспензию тонкоизмельченной сажи в битумоподобном материале и может быть использован в различных областях: в дорожном строительстве, в гидроизоляционных и антикоррозионных материалах.

На схеме 2 представлен процесс переработки отработанных автошин в гудроне. Сочетание процессов термического растворения и термоокисления воздухом позволяет варьировать температуру размягчения полученного битумоподобного продукта, а также его пластические свойства в широких пределах. Известно, что модифицирование дорожных битумов добавками техуглерода улучшает их механические свойства [2]. Кроме того, в нашей работе показано, что полученные таким образом битумы имеют

пониженную температурную зависимость пластических свойств (особенно при 0 °С), что важно для повышения трещиностойкости и морозостойкости дорожных покрытий.

Схема 2



Разрабатываемый технологический процесс имеет следующие преимущества: используется стандартная аппаратура, процесс осуществляется при атмосферном давлении, отсутствуют вредные выбросы и отходы, а отработанный воздух после стадии термоокисления утилизируется подачей в трубчатую печь. В отличие от других способов квалификационного использования резиновой крошки, полученной из отработанных автошин, в разрабатываемом процессе перерабатывается более крупная фракция резиновой крошки, что повышает его эффективность.

Литература

1. С.А. Вольфсон, Высокомолекулярные соединения, 11 (2000) 2000.
2. A. Chaala, C. Roy, Fuel, 75 (1996) 1575.

**НЕЙТРАЛИЗАТОРЫ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ АВТОМОБИЛЕЙ НА ОСНОВЕ
ВЫСОКОПОРИСТЫХ ЯЧЕИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Анциферов В. Н., Макаров А.М., Остроушко А.А.¹

ГНУ Научный центр порошкового материаловедения, Пермь

¹*ГОУ Уральский государственный университет им. А.М. Горького,*

НИИ физики и прикладной математики, Екатеринбург

E-mail: patent@pm.pstu.ac.ru

Высокопористые проницаемые ячеистые металлы и сплавы (ВПЯМ) с относительной плотностью 3-20 %, соответственно с пористостью 97-80 %, благодаря однородности и связности, непревзойденной проницаемости пространственной структуры находят самые разнообразные применения. В то же время для широкого круга возможных потребителей они до сих пор малоизвестны.

Основные особенности и преимущества ВПЯМ: сетчато-ячеистая структура катализатора обеспечивает интенсивный массо- и теплообмен по всему объему катализатора, увеличивает время контакта газа с рабочей поверхностью и его равномерную газодинамическую и тепловую нагрузку за счет малого гидравлического сопротивления и турбулизации потока газа. Отсутствие сквозных каналов уменьшает вероятность проскока реагентов при высоких удельных нагрузках. Это позволяет на порядок снизить содержание драгоценных металлов по сравнению с аналогичными катализаторами на основе сотовой керамики.

Металлические ВПЯМ, применяемые в качестве носителей катализаторов, по сравнению с керамическими, обладают рядом преимуществ. Благодаря низкой теплоемкости они обеспечивают быстрый разогрев каталитической системы, что позволяет оперативно изменять рабочий режим процесса, а их высокая теплопроводность исключает местные перегревы, что предотвращает дезактивацию каталитического слоя. Высокая прочность и обрабатываемость металлов расширяют технологические возможности и, что особенно важно на транспортных средствах, обеспечивают стойкость к вибрации и ударам. Так как конструкция корпуса нейтрализатора определяется конструкцией конкретного типа выхлопного тракта, была решена задача оптимизации конструкции каталитического блока и нейтрализатора выхлопных газов на их основе с высокой термостойкостью и эффективностью работы при перегревах, с минимальным расходом ВПЯМ и оптимальным гидравлическим сопротивлением. Исследования процесса протекания газового потока через блок ВПЯМ показали, что проницаемость блока полностью определяется свойствами ВПЯМ и не зависит от характеристик потока. Исследования газодинамических характеристик носителей катализаторов показали, что сквозные отверстия в пластинах ВПЯМ резко снижают сопротивление газовому потоку при его больших скоростях, не меняя характера течения газа через блок и химического взаимодействия компонентов газа с

каталитической поверхностью. Расчетная модель, построенная на данных экспериментальных исследований, показала, что наличие отверстий в блоках ВПЯМ до определенного диаметра равнозначно кажущемуся увеличению диаметра ячейки, а наличие промежутков определенной длины между блоками, вне зависимости от их расположения, равнозначно кажущемуся снижению плотности ВПЯМ.

В РИТЦ ПМ разработана концепция блочного катализатора, в котором температура, необходимая для поддержания каталитического дожига вредных примесей в воздушном потоке, достигается пропусканием через нихромовый или карбидкремниевый ВПЯМ электрического тока. При этом вся потребляемая для нагрева энергия выделяется в требуемом месте - на поверхности каталитического блока, где и происходит окисление сорбированных каталитической поверхностью из газовой фазы органических соединений. Для согласования электрических параметров БК с электрическими параметрами источника электропитания автомобиля были оптимизированы конструктивно-геометрические параметры блоков ВПЯМ.

В 1994 г. один из испытанных нейтрализаторов на основе нихромового ВПЯМ был установлен за коллектором выхлопных газов левого блока цилиндров двигателя Камаз-740 рабочим объемом 10,85 л, мощностью 210 л.с. автомобиля Камаз 55111 с пробегом более 100 тысяч километров. Выхлопные газы правого блока цилиндров анализировались в качестве контрольного выхлопа. Испытания показали, что эффективность дожига монооксида углерода в дизельном двигателе находится в сильной зависимости от температуры газов, определяемой нагрузкой, поэтому в данном случае целесообразен дожигатель с постоянной оптимальной температурой 450-500 °С, поддерживаемой прямым пропусканием тока через нихромовую основу каталитического блока. После 150 тысяч километров испытательного пробега нихромовый высокопористый ячеистый материал не потерял своих прочностных и газодинамических характеристик. В Южной Корее были проведены испытания разработанной конструкции нейтрализатора-глушителя выхлопных газов дизельного двигателя объемом 15 л, мощностью 300 л.с. для 20-тонного грузового автомобиля. В различных режимах работы показана высокая эффективность очистки выхлопных газов от сажи, углеводородов и оксида углерода при температуре 500-550 °С. Отмечено уменьшение содержания оксидов азота в выхлопах. Каталитические блоки на основе никрома и никеля прошли успешные испытания на жаростойкость и механическую прочность покрытий, однако платиново-палладиевый каталитический слой не позволил снизить температуру и энергопотребление токонагреваемых блоков при дожиге сажи.

Дальнейшим этапом разработки была конструкция многокамерного каталитического нейтрализатора выхлопных газов дизельного двигателя, совмещенного

УД-I-2

с электростатическим фильтром, обеспечивающая удаление части сажи и окислов азота за счет их взаимодействия на катализаторе, по следующим упрощенным схемам реакций:



Для повышения эффективности улавливания сажи использовался принцип электрофильтрации. В конструкции размещался высоковольтный центральный электрод, блоки ВПЯМ выполняли роль осадительных электродов. Проведено моделирование конструкции нейтрализатора, рассчитаны температурные поля, перепады давления, конфигурация электрического поля. Изготовлен прототип нейтрализатора для нейтрализации части выхлопных газов и определения эффективности работы отдельных узлов устройства. Для дожигания выбросов сажи в комбинированном нейтрализаторе использовали блоки с покрытием из ванадата лантанацезия, для окисления углеводородов и оксида углерода на основе перовскитов. Испытания разработанной конструкции прототипа нейтрализатора на двигателе R6S310DR на реостатном стенде по восьмиступенчатому циклу с нагрузками от 350 до 780 об/мин показали снижение дымности выхлопов до 40-50 %, с одновременным снижением содержания оксидов азота до 80 %.

В 1994 году РИТЦ ПМ выполнил промышленную поставку катализаторов АО «НОТЕК», изготовившую первую в России партию нейтрализаторов, получившую сертификат соответствия с ресурсом 80000 км пробега.

В 1995 году получен патент на каталитический нейтрализатор отработавших газов двигателя внутреннего сгорания, была поставлена опытная партия нейтрализаторов выхлопа автомобилей ЗИЛ-130 для муниципального транспорта г. Москвы.

В 1996 году НЦ ПМ поставил опытные образцы нейтрализаторов выхлопных газов двигателей для японской фирмы "Хонда". На опытных стендах специалистами Хонды исследована активность каталитических блоков, изготовленных по технологии РИТЦ ПМ, на основе различных носителей в сравнении с лучшим японским катализатором на сотовых блоках. Применялось искусственное старение блоков термообработкой при 1050 °С водяным паром в течение 24 часов, равнозначное 80000 км пробега. Результаты показывают увеличение эффективности работы каталитических блоков, снижение температуры начала работы блоков, увеличение степени конверсии.

Разработаны физико-химические основы технологии получения каталитических покрытий на носителях с промежуточными оксидными слоями и без указанных слоев. Проведены исследования каталитической активности сложнооксидных покрытий в реакциях глубокого окисления алифатических и ароматических углеводородов,

кислородсодержащих органических соединений. Установлена взаимосвязь между составом катализаторов, наличием промежуточных слоев и каталитической активностью при дожигании вышеназванных токсичных веществ. Полученные результаты позволяют оптимизировать характеристики комбинированных терموкаталитических блоков.

Проведенные испытания образцов нейтрализаторов показали, что катализаторы на основе перовскитоподобных сложных оксидов значительно более устойчивы, чем платиновые, к отравлению каталитическими ядами, даже такими, как соединения свинца – они не теряют своей активности, в т.ч. при работе двигателя на этилированном бензине А-76. После проведения испытаний на автомобиле “Газель” ГАЗ-330-21 (пробег 6500 км) обнаружено контаминирование поверхности катализатора свинцом с его содержанием до 7 %, без потери работоспособности. Катализаторы достаточно активны уже при невысоких температурах (при испытаниях выхлопные газы имели температуру в пределах 80-170 °С, см. табл. 2) и обеспечивают очистку выхлопов от угарного газа в среднем на 66 %, кроме того, нейтрализаторы с ВПЯМ-носителями обладают пламегасящими свойствами.

Разработана методика получения катализаторов на основе никелевого ВПЯМ и регенерированного из отработанных автомобильных нейтрализаторов выхлопных газов порошка оксида алюминия, содержащего платиновые металлы, испытана их эффективность в дожиге газовых выбросов промышленности. Закрепление регенерированного каталитического слоя на поверхности никелевого ВПЯМ проводили производными кремниевой кислоты, снижающими температуру взаимодействия слоя оксида никеля с оксидом алюминия. Образующийся на поверхности слой диоксида кремния защищает платиновые каталитические центры на оксиде алюминия от сульфатации при воздействии промышленных газов, содержащих оксиды серы. Регенерированный каталитический слой наносили в количествах до 15-20% от массы блоков. Эффективность дожига углеводородов (декан, бензол) регенерированными блоками составляла 98-99% при температурах 220-250 °С.

УД-I-3 СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВЫХЛОПОВ ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Арендарский Д.А., Загоруйко А.Н., Бальжинимаев Б.С.

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

E-mail: dimar@catalysis.nsk.su,

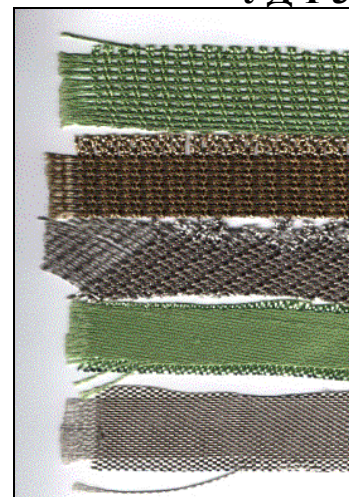
Очистка автомобильных выхлопов является одной из наиболее важных экологических задач как в России, так и во всем мире. Это связано с тем, что в этих выхлопах содержатся токсичные примеси, такие как монооксид углерода (CO), углеводороды (CH), частицы сажи и оксиды азота (NOx). Необходимо отметить, что проблема нейтрализации отходящих газов от оксидов азота и частиц сажи представляется наиболее актуальной в связи с ужесточением норм по автомобильным выбросам.

Традиционно автомобильные выхлопы обезвреживаются с использованием каталитических нейтрализаторов, представляющих собой керамические блоки, на которые нанесены благородные металлы. Они вполне эффективны в окислении CO и CH, однако, им присущи следующие недостатки:

1. **Относительно высокая стоимость**, связанная с применением существенных количеств благородных металлов.
2. **«Проблема термошока»** связана с резким ростом температуры катализатора во время пуска двигателя и возникающими при этом термическими напряжениями, которые могут привести к снижению срока службы и даже разрушению блоков.
3. **Низкая эффективность удаления NOx**. Существующие в мировой практике на сегодняшний день катализаторы не обеспечивают достаточно высокой эффективности, соответствующей современным экологическим требованиям.
4. **Низкая стойкость к действию соединений серы**. Соединения серы, присутствующие в выхлопных газах (в основном, в виде SO₂) вызывают существенную дезактивацию катализатора.

Настоящая работа посвящена разработке нового поколения катализаторов, представляющих собой благородные металлы, нанесенные в небольших количествах (0.01-0.1 % вес.) на стекловолоконные носители. Как показано в [1-2], в определенных условиях наносимые металлы (платина) могут внедряться и стабилизироваться в объеме стекловолокна на глубине до 100 Å. Это обуславливает высокодисперсное состояние активного компонента и более высокую, чем для традиционных нанесенных систем, каталитическую активность в ряде окислительных процессов [3]. Кроме того,

их оригинальная геометрическая форма, высокая механическая прочность и гибкость в организации структурированных слоев позволяет реализовать принципиально новые варианты осуществления каталитических процессов.



Результаты лабораторных испытаний показали высокую эффективность стекловолокнистых катализаторов (СВК) в реакции восстановления оксидов азота пропаном. СВК обеспечивает устойчивое функционирование в широком температурном окне с достижением степени превращения NO_x до величин более 60 %, причем в избытке кислорода и паров воды. Важно отметить, что СВК оказался устойчив к воздействию SO_2 , который является сильным каталитическим ядом для большинства известных автомобильных катализаторов.

Были также проведены пилотные испытания СВК в очистке выхлопов реального дизельного двигателя. Для этого каталитический конвертер на основе СВК был установлен на автомобиле Тойота Корона (1993 г выпуска) с дизельным двигателем 2С-2500873. Конвертер был установлен вместо резонатора, остальные части глушителя оставались неизменными. Конвертер представлял собой два последовательно расположенных цилиндрических «рулета», свернутых из каталитически активной стеклоткани вместе с гофрированной металлической лентой. Общий пробег автомобиля во время испытаний составил 7000 км.



Результаты испытаний показали, что при температурах выше $300\text{ }^\circ\text{C}$ достигается полная конверсия CO и углеводородов, кроме того, эффективность удаления NO_x достигает 60-65 % в температурном диапазоне $300\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$. Непосредственного измерения содержания сажевых частиц в выхлопах не производилось, однако, косвенные данные позволяют судить о том, что окисление сажи на СВК протекает достаточно эффективно. При этом можно отметить, что в процессе испытаний не было выявлено сколько-нибудь заметной дезактивации катализатора (по окислению CO даже наблюдался рост активности).

УД-I-3

Также были проведены испытания нейтрализаторов со стеклоткаными катализаторами на сертифицированных стендах ФГУП НИКТИД (г. Владимир) на различных типах дизельных двигателей: РМ-120, Д-245.12С, Д-120-44. При этом конвертор был выполнен в виде перфорированного цилиндра с радиальным распределением газа через слои катализатора [4].

Результаты, полученные в ходе данных испытаний, показали высокую эффективность стеклотканых катализаторов при очистке отходящих газов дизельных двигателей, а также обеспечение требований соответствующих нормативных документов (ГОСТ Р 41.96-99, ГОСТ Р 17.2.2.05-97, Правила ЕЭК ООН № 96). При этом дезактивации катализатора в ходе испытаний (более 400 часов) не наблюдалось, а уровень гидравлического сопротивления нейтрализатора оставался стабильным, что говорит об эффективном окислении сажевых частиц.

На основании лабораторных экспериментов и пилотных тестов на реальных газах дизельного двигателя можно утверждать, что разработанные катализаторы по сравнению с традиционными типами каталитических нейтрализаторов обеспечивают:

- Существенное снижение стоимости конвертера – содержание благородных металлов в СВК значительно (в сотни раз) ниже;
- Высокая эффективность работы – СВК обеспечивает высокую эффективность восстановления NO_x, окисления СО и углеводородов, удаления SO₂ в широком температурном интервале;
- Устойчивость к соединениям серы – СВК обеспечивает стабильную долговременную эксплуатацию в присутствии SO₂ без сколько-нибудь заметного снижения активности;
- Высокая устойчивость к термошоку – уникальная структура СВК обеспечивает высокую термостабильность катализатора при резких скачках температуры.

Авторы выражают благодарность Л.Г.Симоновой, А.В.Токтареву, В.Б.Гончарову, А.П.Сукневу, Е.А.Паукштису, А.В.Качкину, С.П.Кильдяшеву, М.Г.Макаренко, Л.А.Калининой, Т.В.Борисовой, С.В.Папонову, А.Г.Коротневу, А.Р.Кульчицкому за активное участие в данной работе.

Проведение работы финансировалось внутренними грантами Института катализа СО РАН, а также в рамках программы «Национальная технологическая база РФ».

Литература

1. Л.Г. Симонова, В.В. Барелко, А.В. Токтарев, В.И. Зайковский, В.И. Бухтияров, В.В. Каичев, Б.С. Бальжинимаев // Кинетика и катализ, 2001, т. 42, № 6, с. 917.
2. V.S. Bal'zhinimaev, L.G. Simonova, V.V. Barelko, A.V. Toktarev, V.I. Zaikovskii and V.A. Chumachenko // Chemical Engineering Journal, 2003, v. 91, No. 2-3, p. 181.
3. Б.С. Бальжинимаев, Л.Г. Симонова, В.В. Барелко, А.В. Токтарев, Д.А. Арендарский, Е.А. Паукштис, В.А. Чумаченко // Катализ в промышленности, 2002, т. 5, стр. 33.
4. А.Н. Загоруйко, Б.С. Бальжинимаев, Д.А. Арендарский. Патент РФ № 2200622, 2003, приоритет от 2002.

УД-I-4

ХИМИЧЕСКОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ БИНАРНЫХ ТWC КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ КОНВЕРСИИ NO_x, CO и УГЛЕВОДОРОДОВ

Большаков А.М., Большакова Л.Д., Щегольков Ю.Н.¹, Макаров Н.А.², Сергеева О.В.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

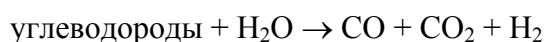
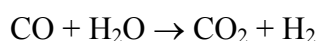
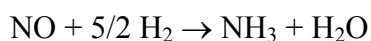
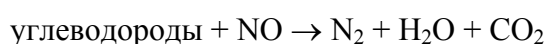
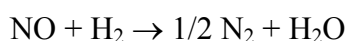
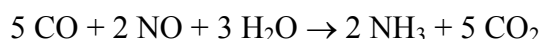
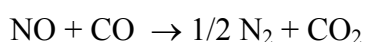
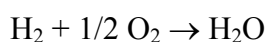
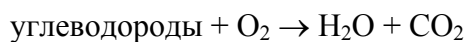
¹*Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов, Москва*

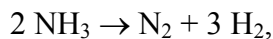
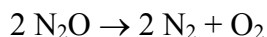
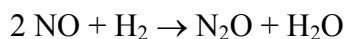
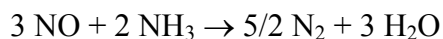
²*Центральный научно-исследовательский автомобильный и автомоторный институт, Москва*

E-mail: bolsh@igic.ras.ru

Изучены новые бинарные Pt-Ni и Pd-Co катализаторы с реверсивными разнофункциональными зонами, эффективно нейтрализующие отработанный газ бензиновых двигателей.

Для нейтрализации продуктов сгорания топлива используются трехфункциональные (three way catalysts или TWC) Pt/Rh катализаторы, обеспечивающие одновременную конверсию монооксида углерода, углеводородов и оксидов азота. Поскольку основным компонентом таких катализаторов являются платиновые металлы, их экономия является важным критерием развития исследований в этой области. Обычно в гетерогенном катализе изучают определенную реакцию на различных контактах. Особенность конструирования TWC катализатора заключается в том, что этот катализатор должен стимулировать одновременное протекание более десяти реакций:





что возможно только на многофазном катализаторе с различными функциональными зонами. По этой причине исследование реакций на индивидуальной фазе или на однокомпонентном нанесенном катализаторе с целью поиска новых TWC материалов малоэффективно, т.к. при смешивании компонентов обычно наблюдается либо снижение активности (в результате взаимодействия), либо ее неаддитивное увеличение. По этой причине состав многокомпонентного TWC катализатора с заданными свойствами до сих пор подбирают эмпирически.

В работе изучены модельные сегрегативные катализаторы с воспроизводимым составом и морфологией, которые получают при термическом разложении двойных комплексов состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MCl}_4]$ и $[\text{M}_1(\text{NH}_3)_x][\text{MCl}_y]$, где $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$; $\text{M}_1 = \text{Ni}, \text{Cu}$; $x=4,6$; $y=4,6$. Основной идеей нашего химического конструирования TWC катализатора является реализация отдельного (сегрегативного) взаимодействия NO и CO с поверхностью. Для изучения взаимодействия смеси NO и CO с катализатором были использованы не только методы анализа продуктов реакции (хроматография, ЭПР и др.), но и фотоэлектронная спектроскопия для анализа поверхности.

При исследовании методом РФЭС высокодисперсных образцов (нанесенные катализаторы с низким содержанием активного компонента) был обнаружен отрицательный химсдвиг для металлических платины и палладия. Это проявляется в том, что в РФЭ спектрах всех изученных нами модельных образцов после каталитического разложения $\text{NO} \rightarrow \text{O} + \text{N}$ наблюдается значительное снижение (на $\sim 1\text{эВ}$) энергии связи металлических $\text{Pt}4f\ 7/2$ и $\text{Pd}3d\ 5/2$. Следует особо выделить то, что в условиях эксперимента на этих металлах происходит образование атомарного кислорода (при разложении монооксида азота), а это позволяло ожидать кислородную пассивацию этих металлов (т.е. должен наблюдаться положительный сдвиг энергии связи).

Показано, что отрицательный химсдвиг обусловлен не локальным переносом электронной плотности, а изменением электронной структуры поверхностных центров и уменьшением их координационного числа. Установлено, что эффект возникает при соблюдении двух условий: многофазный состав и возможность электронного обмена с

УД-I-4

подложкой. Полученные результаты позволяют предположить, что после каталитического разложения монооксида азота на атомах Pt(Pd) происходит два процесса: рекомбинация атомов азота с десорбцией молекулы азота (данные газовой хроматографии) и миграция кислорода с атомов платины (палладия) на атомы неплатинового металла. Результатом межфазной диффузии (спилловера) адсорбированного кислорода должно быть понижение координационного числа активных центров платиновых металлов, а это должно привести к отрицательному химсдвигу в РФЭ спектрах (что и наблюдалось). Появление слабосвязанного кислорода на другой фазе должно приводить к появлению сегрегативного взаимодействия катализатора с NO и CO. Другими словами, в случае реализации такого пути реакции будет происходить кислородная депассивация платины с одновременным и значительным увеличением окислительной активности контакта, т.е. должна увеличиться активность катализатора как по NO, так и по CO. Именно этот эффект (синергизм), заключающийся в сверхаддитивном увеличении активности катализаторов, мы наблюдали в своих экспериментах.

Для доказательства спилловера кислорода использовали BaO, который способен захватывать мигрирующий по поверхности кислород и стабилизировать его в форме, доступной для исследования методом ЭПР. Изучено взаимодействие Pd/BaO с NO в широком интервале температур. Установлено, что после обработки при температуре каталитического разложения монооксида азота образец имеет характеристичный для BaO₂ спектр ЭПР с параметрами спинового гамильтониана $g_{\parallel}=2,024$; $g_{\perp}=2,002$. Согласно данным литературы, эти значения g-факторов не характерны для радикальных форм кислорода на Pd, и не могут быть отнесены к адсорбированным молекулам NO. Поскольку оксид бария каталитически неактивен по отношению к NO, образование BaO₂ возможно лишь в случае миграции (спилловера) кислорода, образующегося при разложении NO на Pd.

Разработанные подходы химического конструирования позволили получить новый тип низкотемпературного конвертора NO_x, CO и углеводородов. Сравнительное испытание опытных образцов конверторов подтвердило, что их эффективность (степень нейтрализации, время «холодного» запуска, содержание платиновых металлов, ширина λ зоны) существенно выше лучших промышленных образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов:РФФИ 96-03-32181, 99-03-32181, Правительства Москвы 1.1.185 и 1.1.208, Президиума РАН ЦБ 2.9.

Литература

1. Большакова Л.Д., Большаков А.М., Козьмин П.А., Суражская М.Д., Сергеева О.В. Использование катионно-анионных комплексов для получения катализаторов на основе платиновых металлов. XVII Международное Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов, 2001, Москва, с. 211.
2. Большаков А.М., Сергеева О.В., Хренова Н.И., Минин В.В. Определение свободного кислорода в процессе каталитического восстановления оксидов азота на палладийсодержащих катализаторах. Журнал аналитической химии, 2001, т. 56, № 7, с. 762-764.
3. Большаков А.М., Большакова Л.Д., Щегольков Ю.Н., Минин В.В. Спилловер кислорода при окислении СО монооксидом азота на бинарных Pt-Ni и Pd-Co катализаторах. Химическая технология. 2003. № 11. с. 18-23.

УД-I-5 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВОЛЛАСТОНИТА И НЕНАСЫЩЕННОЙ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ

Бородина И.А.

Томский государственный университет, Томск

E-mail: sasha@elefot.tsu.ru

В работе исследовано влияние наполнения ненасыщенной полиэфирной смолы волластонитом на основные физико-механические и эксплуатационные свойства отвержденного композиционного материала.

Развитие автомобильной промышленности требует создания новых полимерных материалов с заданным сочетанием свойств, в первую очередь с повышенной прочностью, жесткостью, тепло- и термостойкостью, влагостойкостью, а также низкой стоимостью. Требуемые сочетания свойств наиболее легко достигаются созданием наполненных полимерных композиционных материалов, компоненты которых при совместной работе способны оказывать синергетический эффект. Экономически выгодно наполнение полиэфирных смол неорганическими, и в первую очередь природными минеральными добавками (силикатные материалы, тальк, сажа и др.). В этой связи, весьма перспективно использование природного силиката Сибирского региона волластонита. Игольчатая форма кристаллов позволяет использовать волластонит в качестве усиливающего наполнителя, аналогично другим коротковолокнистым наполнителям, например, таким как асбест, но в противоположность последнему совершенно безопасно [1]. В связи с этим нами была разработана технологическая схема получения КМ на основе природного силиката и полиэфирной смолы, изучена кинетика структурообразования при отверждении композита, исследовано влияние химического состава и процентного содержания наполнителя на основные прочностные показатели и эксплуатационные характеристики композиционного материала.

Для приготовления композиционного материала (КМ) была использована ортофталевая полиэфирная смола марки S 280 E фирмы «Neste», минеральный наполнитель волластонит $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_3$ Синюхинского месторождения в количестве 30 %, отвердитель – метилэтилкетонный пероксид в количестве 2 % от весового содержания

смолы. Отверждение полиэфира проводили при комнатной температуре введением перекисного инициатора.

Для исследования физико-химических процессов, протекающих при формировании КМ, была изучена вязкость растворов, проведен хроматографический анализ газовыделений. Для исходных образцов и полученных материалов проведен ИК-спектроскопический анализ в диапазоне 4000-200 см⁻¹.

Данные исследований основных физико-химических показателей волластонита приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Основные физико-химические показатели волластонита

Название наполнителя	Плотность, г/см ³	Средний размер частиц, мкм	Удельная поверхность, см ² /г	рН водной вытяжки	Твердость по Моосу
Волластонит	2,85	24,60	1337	9,0	4,5

В результате получения химически связанной формы наполнитель-ненасыщенный полиэфир [2] при отверждении смолы существенно возрастают прочностный показатель, ударная вязкость и модуль упругости. Свойства полученного композиционного материала отражены в таблице 2.

Таблица 2.

Влияние наполнителя на свойства КМ

Свойство	Незаполненный полиэфир	Полиэфир + 30 % волластонита
Предел прочности при растяжении, МПа	56	102
Модуль упругости при изгибе, ГПа	4,2	8,5
Ударная вязкость (по Изоду с надрезом), Дж/м	21	65
Деформационная теплостойкость, °С	77	82
Влагостойкость		
Объемная усадка, %	8	4

Таким образом, исследование физико-механических и эксплуатационных свойств полученного полимерного материала свидетельствует об улучшении основных

УД-I-5

характеристик по прочности, объемной усадке, влагостойкости и других характеристик по сравнению с исходным образцом. Использование минерального наполнителя волластонита (от 10 до 70 %) позволит изменять свойства конечного продукта в широком диапазоне, а низкая его стоимость и наличие больших запасов в Сибирском регионе значительно снизит себестоимость готовой продукции.

Литература

1. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справочное пособие; /Пер.с англ./Под ред. П.Г. Бабаевского. - М.: Химия, 1981. – 736 с.
2. Справочник по композиционным материалам: В 2-х кн./Под ред. Дж. Любина/Пер. с англ. А.Б. Геллера, М.М. Гельмонта; Под ред. Б.Э. Геллера. – М.: Машиностроение, 1988

ЭФФЕКТ СИНЕРГИЗМА ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ В deNO_x-ПРОЦЕССЕ

Бурдейная Т.Н., Третьяков В.Ф., Матышак В.А.¹, Загорчевная Ю.П., Закирова А.Г.,
Березина Л.А., Бахтияров М.Н.

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

¹*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва*

E-mail: tretjakov@ips.ac.ru

Разработаны составы оригинальных каталитических композиций для очистки газовых выбросов автомобильного транспорта на основе выпускаемых промышленностью оксидных катализаторов, не содержащих благородных металлов, которые в этих процессах ранее не использовались. Высокая активность разработанных каталитических композиций обусловлена эффектом синергизма, впервые открытым и изученным на механических смесях промышленных катализаторов.

Современная энергетика и автомобильный транспорт являются основными источниками загрязнения окружающей среды. В связи с непрерывным ростом потребления энергии и увеличением количества автомобилей в крупных городах доля загрязнения воздуха выбросами теплоэнергетических станций (ТЭС) и автотранспорта в общем их количестве достигает 95 % [1-2].

В настоящее время стоимость катализаторов газоочистки составляет около 10 млрд. долл. или 33 % от общей стоимости всех выпускаемых в мире катализаторов. Несомненно с каждым годом затраты на производство этих катализаторов будут существенно возрастать. Подавляющее большинство катализаторов, используемых для очистки выхлопных газов автотранспорта, содержат Pt и другие благородные металлы, в числе которых обязательно присутствует родий. Основное непреодолимое препятствие к глобальному распространению конверторов данного типа, помимо их высокой стоимости, заключается в ограниченных запасах родия. В связи с этим особую актуальность имеют исследования, направленные на разработку новых эффективных катализаторов, не содержащих благородных металлов, и на их основе методов обезвреживания токсичных компонентов.

В последнее время много внимания уделяется разработке катализаторов для реакции селективного восстановления оксидов азота углеводородами в избытке кислорода. Одним из перспективных способов создания эффективных каталитических систем для этого процесса является использование эффекта синергизма [3]. Механические смеси различных катализаторов являются разновидностью

УД-I-6

каталитических систем, проявляющих синергетические свойства. При использовании таких каталитических композиций возможна реализация принципа разделения сложной реакции на стадии, каждая из которых ускоряется своим катализатором.

Нами экспериментально обнаружен эффект синергизма - сверхаддитивного увеличения каталитической активности бинарных механических смесей оксидных промышленных катализаторов СТК, Ni-Cr-оксидном, НТК-10-1 в реакции селективного восстановления NO пропаном по сравнению с индивидуальными катализаторами, входящими в их состав [4]. Методом инфракрасной спектроскопии *in situ* с использованием двух режимов съемки ИК спектров — пропускания и диффузионного отражения в термодесорбционном (ТПД) и спектрокинетическом вариантах выполнено детальное исследование механизма указанной реакции и явления синергизма на примере одной из бинарных композиций, полученной из катализаторов СТК и НТК-10-1 [5]. Катализаторы НТК-10-1 и СТК проявляют принципиальные различия по отношению к адсорбции NO. Так на Fe-, Cr-содержащем катализаторе СТК отсутствует форма адсорбции NO, десорбирующаяся в области температур 250-400 °С, характерной для протекания реакции восстановления NO_x пропаном. Такая форма адсорбции является преобладающей на Cu-, Zn-, Al-оксидном катализаторе НТК-10-1. Основной продукт десорбции с поверхности катализатора НТК-10-1 – NO, а с поверхности СТК – NO₂. На поверхности катализатора НТК-10-1 пропан не адсорбируется при комнатной температуре, для его активации необходимо наличие в газовой смеси окислителя или температуры выше 300 °С. На поверхности катализатора НТК-10-1 активация пропана происходит на тех же местах поверхности, что и образование нитратных комплексов. Кислород способствует образованию высокотемпературной формы адсорбции NO.

На поверхности катализатора СТК пропан адсорбируется при комнатной температуре. Катализатор СТК обладает способностью образовывать продукты мягкого окисления пропана, такие как пропилен и акролеин, и обладает большей способностью к восстановлению в реакционной смеси. Поверхностный кислород катализатора СТК участвует как в активации NO (с образованием нитрит-нитратных комплексов), так и в активации пропана (с образованием ацетатных структур). Реакция ацетата с NO_x адс является лишь одним из маршрутов процесса СКВ NO_x пропаном. При повышении температуры доля этого маршрута в суммарном процессе уменьшается. Повышение температуры реакции приводит к восстановлению поверхности, на которой протекает реакция разложения NO.

Причиной синергизма является взаимодействие C₃H₈ и O₂ с образованием продукта неполного окисления на одной составляющей (СТК) бинарной механической смеси катализаторов и перенос за счет межфазной диффузии этого продукта -

эффективного восстанавливающего реагента - на другую составляющую (НТК-10-1), поверхность которой заполнена молекулами NO.

Полученные результаты легли в основу создания каталитического нейтрализатора автомобильных выхлопов, который прошел стендовые испытания на дизельном двигателе ЗИЛ-645 и карбюраторном ЗИЛ-508.10 по международным правилам ЕЭК ООН, а также ресурсные испытания на автомобиле ГАЗ (Волга) в режиме работы реального двигателя серийного производства на стандартных углеводородных топливах. Катализатор обеспечивает снижение содержания нормируемых токсичных компонентов на 85-95 % и не теряет активности после пробега 20 000 км.

Разработанные каталитические системы являются эффективными и в процессах денитрации газовых выбросов ТЭС и дизельных двигателей, основанных на реакции селективного каталитического восстановления (СКВ) оксидов азота (NO_x) углеводородами (пропаном и метаном) до азота. Использование в качестве восстановителей пропана или метана, как альтернатива существующей в мировой практике аммиачной технологии, с точки зрения экологии и безопасности гораздо более предпочтительно, поскольку даже в случае нарушения режимов работы узла газоочистки исключается попадание в атмосферу высокотоксичных соединений (аммиака).

Учитывая, что разработанные каталитические системы приготавливаются на основе катализаторов, выпускаемых в промышленных масштабах, данную технологию очистки газовых выбросов можно быстро реализовать в топливно-энергетическом комплексе и на автомобильном транспорте.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ.

Проект № 02-03-33161. Проект № МАС 03-03-06304

Литература

1. Ю.С. Ходаков. Оксиды азота и теплоэнергетика. Проблемы и решения. М.:ООО «ЭСТ-М», 2001, 432 с.
2. Л.С. Глебов, А.Г. Закирова, В.Ф. Третьяков, Т.Н. Бурдейная, Г.С. Аكوпова. Нефтехимия, 2002, т. 42, № 3, с. 163-194.
3. H. Namada. Catalysis Surveys from Japan, 1997, № 1, P. 53-60.
4. В.Ф. Третьяков, Т.Н. Бурдейная, В.А. Матышак, А.А. Ухарский, О.С. Мокрушин, Л.С. Глебов. Кинетика и катализ, 2000, Т. 41, № 2, С. 261-266.
5. В.А. Матышак, В.Ф. Третьяков, Т.Н. Бурдейная, Ю.П. Закорчевная. Кинетика и катализ. 2003, т. 44, № 6, с. 921-929.

УД-I-7

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ ДВИГАТЕЛЕЙ
ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ**

Голосман Е.З., Саломатин Г.И., Смирнова Т.Н.¹, Ефремов В.Н., Якерсон В.И.²

*ОАО Новомосковский институт азотной промышленности (ОАО НИАП),
Новомосковск Тульской обл.*

¹*Научно-исследовательский институт двигателей (НИИД), Москва*

²*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва*

E-mail: gez@novomoskovsk.ru

Рассмотрено применение Ni, Cu, Zn, Mn - содержащих катализаторов на основе алюмокальциевых цементов в каталитических нейтрализаторах выхлопных газов автомобильного транспорта. Показана возможность промотирования изученных систем как нанесением небольших количеств палладия, так и совместной загрузкой катализаторов, не содержащих палладия и содержащих его небольшие количества.

Одним из важнейших направлений глобальной программы совершенствования экологического состояния окружающей среды является очистка отработавших газов автомобильных двигателей внутреннего сгорания с помощью каталитических нейтрализаторов. Применяемые для этих целей катализаторы можно условно разделить на следующие три вида: на основе благородных металлов, на основе переходных металлов и их оксидов, на основе переходных металлов и их оксидов промотированные небольшими количествами благородных металлов.

В связи с наиболее высокой степенью превращения токсичных компонентов очищаемых газов широкое распространение во всем мире получили катализаторы на базе благородных металлов, на изготовление которых расходуется только одной платины свыше 40 тонн в год. Основной недостаток таких каталитических нейтрализаторов состоит в высокой стоимости, характеризуемой ценой комплекта нейтрализатора.

Для исследования возможности использования в каталитических нейтрализаторах более дешевых контактов нами были выбраны цементсодержащие катализаторы, включающие в себя оксиды меди, никеля, цинка и марганца. Выбор данных систем основывался на ряде соображений. Исключить или минимизировать использование благородных металлов. Высокая активность в ряде процессов глубокого окисления, используемых в химической промышленности. Высокая прочность и термостойкость за

счет использования алюмокальцевого цемента, что очень важно для контактов, работающих в каталитических нейтрализаторах. Широкое использование в различных отраслях химической промышленности и хорошая производственная база для массового производства цементосодержащих катализаторов /1-4/.

Катализаторы готовили методом химического смешения и путем гетерогенного ионного обмена. Глубокое взаимодействие компонентов на стадии приготовления позволяет обеспечить стабилизацию дисперсного состояния активного компонента в процессе эксплуатации.

Повышенное кислотно-основное взаимодействие в системе на основе цемента $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ по сравнению с катализаторами на основе Al_2O_3 является одной из причин торможения образования шпинелей даже при высоких температурах, а значит, и сохранения активного компонента. В процессе формирования активная фаза находится как в свободном, так и в связанном состоянии, поэтому в катализаторах на цементосодержащей основе часть активного компонента восстанавливается сразу, а другая – постепенно в ходе эксплуатации, что в совокупности обуславливает высокую термостабильность и длительный пробег катализаторов. Введение марганецсодержащих компонентов улучшает активность, стабильность и термостабильность катализаторов. Повышение активности связано с тем, что оксиды марганца облегчают транспорт кислорода к активным центрам. Стабильность и термостабильность увеличиваются в результате образования соединений марганца с компонентами катализатора, что приводит к затруднению восстановления оксидов меди и никеля и, как следствие, к затруднению их спекания. Исследовано влияние условий приготовления на текстурные, прочностные и каталитические свойства образцов. На основе полученных результатов предложены оптимальные параметры получения катализаторов способом «химического смешения» и гидротермального синтеза. Испытания катализаторов проводились на стендах Минавтотранс Армении, установках НИИ химии Саратовского университета.

Стендовые испытания в установках НИИД проводились на одноцилиндровом дизеле Ч 15/16 с анализами отработавших газов до и после нейтрализатора по CO , углеводородам, NO и NO_x /2/. Для сравнения испытывались образцы катализатора АПК-2 (палладий на оксиде алюминия с содержанием палладия 1,8-2,0 %). Эти образцы показали высокую эффективность – степень превращения по CO 60-80 %, по NO_x 20-40 %. Никельалюмокальцевый катализатор марки НКО-2-3 без палладия

УД-I-7

показал недостаточно высокую эффективность. Вместе с тем, термомеханическая прочность катализатора, несмотря на довольно высокую температуру отработавших газов (до 800 °С), не вызвала претензий. После промотирования поверхности катализатора НКО-2-3 небольшим количеством палладия (0,026 %) активность достигла уровня катализатора АПК-2. Интересным результатом явилось то, что при замене значительной части АПК-2 (до 75 %) в загрузке нейтрализатора на НКО-2-3 сохраняется высокая эффективность работы нейтрализатора.

Более того, после 3-5 часов совместной работы НКО-2-3 и АПК-2 активность первого повышается настолько, что, работая в последующем без АПК-2, она обеспечивает эффективность нейтрализатора на уровне использования АПК-2. Предположительной причиной тому может быть образование в реакционной среде достаточно летучих поверхностных соединений палладия и перенос их на поверхность НКО-2-3, что приводит к промотированию последней. Аналогичный эффект наблюдался при совместной работе НКО-2-3 не только с АПК-2, но и с катализатором НКО-2-3, промотированным палладием (0,028 % Pd). В целом полученные результаты показывают перспективность использования высокопрочной и термостойкой каталитической системы типа НКО-2-3, имеющей хорошую производственную базу, в каталитических нейтрализаторах. Для достижения достаточно высокой эффективности необходимо либо промотировать поверхность небольшими, на уровне сотых долей процента, количествами палладия, либо загружать в нейтрализатор не содержащий палладия катализатор в сочетании с палладийсодержащим.

Литература

1. Голосман Е.З. «Очистка технологических и выбросных газов с использованием промышленных цементсодержащих катализаторов». Химическая технология, 2000, № 12, с. 25-35.
2. Болдырев И.В., Смирнова Т.Н., Голосман Е.З. «Нейтрализатор отработавших газов двигателей на базе цементсодержащих катализаторов». Ж. Двигателестроение, 1998, № 8, с. 40-41.
3. Голосман Е.З. «Основные закономерности синтеза и формирования цементсодержащих катализаторов для различных процессов органического и экологического катализа». Кинетика и катализ, 2001, т. 42, № 3, с. 383-393.
4. Ефремов В.Н., Голосман Е.З. «Очистка технологических и выбросных газов на катализаторах, не содержащих драгоценные металлы». «Вестник химической промышленности», ежеквартальное обозрение, М., НИИТЭХИМ, вып. 2 (26) 2003 г., с. 16-20.

УД-I-8

**САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ТЕРМОСИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ
ОЧИСТКИ АВТОМОБИЛЬНЫХ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ**

Завьялова У.Ф., Бурдейная Т.Н., Цырульников П.Г.¹, Третьяков В.Ф.

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

¹*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

E-mail: y_zavyalova@ips.ac.ru, y_zavyalova@mail.ru

Тенденцией последних десятилетий является увеличение доли автотранспорта в ряду основных загрязнителей атмосферы. Задача разработки эффективных катализаторов нейтрализации автовыхлопов и технологий их приготовления осложняется жесткими требованиями, предъявляемыми к таким системам. Типичные, известные сейчас катализаторы включают Pt и Pd, нанесенные на Al_2O_3 , и металлические или керамические блоки. Однако, высокая стоимость таких катализаторов и недостаточная термо- и ядоустойчивость стимулируют научные исследования по созданию более оптимальных, с экономической и технологической точек зрения, составов и способов приготовления катализаторов нейтрализации выхлопных газов.

Экспрессным, технологичным и экологически чистым способом получения монолитных оксидных катализаторов является новый метод поверхностного самораспространяющегося термосинтеза (ПСТС). Метод основан на явлении самораспространяющегося горения в тонком слое органических солей металлов или их смесей с неорганическими солями на поверхности носителя. В процессах самораспространяющегося горения органической части молекулы соли с участием кислорода воздуха, в первом случае, и окислительно-восстановительного взаимодействия анионов солей, во втором, быстро (за 1-10 мин) образуются оксиды переходных металлов на поверхности носителя.

ПСТС является модификацией метода самораспространяющегося высоко-температурного синтеза (СВС) [1]. Отличительной особенностью данного метода является использование менее теплотворных предшественников, чем в случае классического СВС, а также значительный теплоотвод с поверхности тонкослойного носителя. Эти факторы приводят к существенному снижению температуры синтеза ($T_{max} \geq 250$ °С), что помогает решить задачу сохранения высокой поверхности активного компонента. Параметры ПСТС (температура и скорость распространения фронта горения) определяются: 1 - температурой инициирования и температурой окружающей среды, 2 - природой и

УД-I-8

содержанием предшественников активных компонентов и 3 - природой теплотворных добавок, поддерживающих ПСТС и не входящих в состав активного компонента.

Данный метод дает возможность быстрого синтеза металлоксидных катализаторов на носителях, используемых для нейтрализаторов автовывлопов: блоках, металлических и стекловолоконных лентах и др. При этом самораспространение фронта горения осуществляется как на внешней поверхности носителя, так и в каналах блоков и в порах гранул с образованием катализатора с равномерно распределённым и прочно связанным активным компонентом. Методом ПСТС приготовлены нанесенные монооксидно-металлические катализаторы, где металл – Cu, Co, Mn, и диоксидные катализаторы, содержащие металлы в разных соотношениях. По данным РФА на всех типах носителей в результате ПСТС образуются оксиды с дефектной шпинельной структурой и достаточно высокой дисперсностью ($d \approx 50\div 150 \text{ \AA}$).

Полученные методом ПСТС катализаторы испытаны в модельных реакциях глубокого окисления CO, метана и восстановления оксидов азота пропаном. В ряду монооксидных катализаторов наибольшую активность на всех носителях в процессах глубокого окисления проявляет Co_3O_4 . Из диоксидных катализаторов наиболее активными являются медно-кобальтовые, возможно, вследствие синергического эффекта, обусловленного образованием нестехиометрического твердого раствора шпинельной структуры $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{--Co}_3\text{O}_4$, как показано РФА. Сравнение с промышленным катализатором глубокого окисления ИКТ-12-40 показывает, что активность катализаторов, приготовленных методом ПСТС, в 2-3 раза превышает активность репера.

Таким образом, ПСТС дает возможность быстрого синтеза металлоксидных катализаторов на носителях разной природы, позволяя в широких пределах варьировать состав катализатора и параметры синтеза для получения требуемых физико-химических и каталитических свойств. При этом экологическая безвредность, низкие энергетические затраты и технологичность процесса делают данный метод перспективным для изготовления монолитных катализаторов нейтрализации выхлопов автотранспорта.

Литература

1. А.Г. Мержанов, Процессы горения и синтез материалов, Черноголовка, ИСМАН, 1998

**ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ В АВТОМОБИЛЯХ ОКСИДНЫХ
ПЛЕНОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, СФОРМИРОВАННЫХ ПЛАЗМЕННО-
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ ОКСИДИРОВАНИЕМ**

Кондриков Н.Б., Руднев В.С.¹, Васильева М.С., Тырина Л.М.¹, Яровая Т.П.¹, Рожков А.В.

Дальневосточный государственный университет, Владивосток

¹*Институт химии ДВО РАН, Владивосток*

E-mail: kondr@chem.dvgu.ru

Для решения проблем сгорания топлив в ДВС и очистки выхлопных газов могут применяться как каталитические покрытия, нанесенные на цилиндры и поршни, так и поверхности блочных носителей в системах каталитического дожигания выхлопных газов.

Обе задачи в перспективе могут быть решены применением технологичного метода нанесения покрытий с каталитическими свойствами – плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО).

Методом ПЭО могут быть изготовлены как носители – оксиды Al, Ti, так и разнообразные по составу и структуре оксидные композиции за счет включения компонентов электролитов в ПЭО в упомянутые носители. В настоящее время сформированы покрытия из индивидуальных, смешанных оксидов, шпинельных структур из Ni, Mn, редкоземельных элементов, металлов платиновой группы. Показана высокая каталитическая активность в реакции конверсии CO → CO₂ для покрытий из Mn₂O₃, Mn₃O₄ на оксиде титана. Изучаются каталитические свойства других оксидов и их композиций, сформированных ПЭО.

Экологические проблемы при эксплуатации двигателей внутреннего сгорания (ДВС) в автомобилях связаны, во-первых, с неполнотой сгорания топлив в цилиндрах, а, следовательно, с неизбежностью образования токсичных компонентов CO, NO_x, углеводородов, альдегидов, сажи, SO₂ и других, и невозможностью полной очистки выхлопных газов известными каталитическими нейтрализаторами. Наиболее эффективные из последних, как правило, включают в себя металлы платиновой группы. Кроме того, технологии изготовления как носителей катализаторов γ-Al₂O₃ и его модификаций, так и активных слоев достаточно трудоемки и многостадийны [1].

На основе сотрудничества ИХ ДВО РАН и ДВГУ предложено использовать технологию плазменно-электролитического оксидирования для нанесения каталитически активных покрытий как на цилиндры и поршни ДВС, т.е. алюминий и его сплавы, так и на титан, цирконий и их сплавы. Известно, что из-за низкой температуры плавления металла-носителя Al, носители на основе оксидов титана

УД-I-9

являются более перспективными для каталитического дожигания выхлопных газов ДВС. Однако, такие каталитические системы исследованы недостаточно.

Технология ПЭО имеет ряд преимуществ перед другими методами изготовления катализаторов: возможность формирования в одной стадии носителя и каталитического слоя, сравнительная простота технологии, модифицирование каталитически активного слоя встраиванием разнообразных оксидов за счет изменения состава электролита, достаточно быстрая регенерация активного каталитического слоя [2].

В настоящее время сформированы покрытия из индивидуальных, смешанных оксидов, шпинельных структур, включающих оксиды Ni, Mn, редкоземельных элементов, а также оксидов благородных металлов на подложках из Al и его сплавов, Ti и его сплавов. На некоторых композициях (оксиды Ni, Cu на оксидах Al), оксидов Mn – Mn₂O₃, Mn₃O₄ и модифицированных оксидами Ag достигнута достаточно высокая каталитическая активность в реакции конверсии CO → CO₂. Каталитическая активность исследована как в реакторах стационарного типа (по изменению общего давления в системе [3]), так и проточного типа «Bi-Catmg» (производства ИК СО РАН) с хроматографическим контролем концентрации газов.

При этом исследовались два типа каталитических систем: высокотемпературные, предназначенные для обеспечения более полного сгорания топлив, снижения нагара, аналогично действию присадок к топливу. К ним относятся покрытия из оксидов Ni, Cu, смешанных композиций на оксидах алюминия. Температуры 50%-ной конверсии CO → CO₂ для них составляют 400-450 °С.

Второй тип систем, низкотемпературные, предназначенные для очистки выхлопных газов ДВС на основе оксидов Mn и модифицированных композиций. Температуры 50%-ной конверсии для таких систем составляют от 160 до 240 °С.

Литература

1. Попова Н.М., Бурместров С.В. Применение катализаторов на металлических носителях в катализе. Каталитическое гидрирование и окисление // Алма-Ата: Наука Каз. ССР. - 1975. - С. 140 – 149.
2. Гордиенко П.С., Руднев В.С. Электрохимическое формирование покрытий на алюминии и его сплавах при потенциалах искрения и пробоя. - Владивосток: Дальнаука, 1999. – 233 с.
3. Васильева М.С., Руднев В.С., Кондриков Н.Б., Тырина Л.М., Решетарь А.А., Гордиенко П.С. Каталитическая активность марганецсодержащих слоев, сформированных анодно-искровым осаждением // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77, № 2.- С. 222-225.

**КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СТОЛБЧАТЫХ ГЛИН ДЛЯ
ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА УГЛЕВОДОРОДАМИ В
ОТХОДЯЩИХ ГАЗАХ ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ**

Кузнецова Т.Г., Садыков В.А., Бунина Р.В., Доронин В.П.¹, Сорокина Т.П.¹,
Матышак В.А.², Розовский А.Я.³, Третьяков В.Ф.³, Лунин В.В.⁴

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

¹*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

²*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва*

³*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

⁴*Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва*

E-mail: tgkuzn@catalysis.nsk.su

Катализаторы на основе столбчатых глин с активным компонентом, нанесенным на наностолбики диоксида циркония, показывают стабильную работу и высокие степени очистки от оксидов азота в СКВ деканом в присутствии известных для этой реакции каталитических ядов: воды и диоксида серы. Их влияние зависит от состава модифицирующей добавки и состава нанесенного активного компонента. Эти яды оказывают положительное влияние на активность при подавлении маршрута глубокого окисления декана и направлении его активации в сторону продуктов парциального окисления.

Оксиды азота из отходящих газов ТЭЦ, дизельных двигателей, содержащих избыток кислорода (до 10 об. %), можно восстановить до молекулярного азота с использованием восстановителей – водорода, аммиака, углеводородов и т.п. В настоящее время наиболее перспективным является процесс селективного восстановления оксидов азота углеводородами (СКВ), открытый в начале 90-х годов Ивамото и Хелдом. Основной принцип при подборе катализаторов для этих реакций состоит в том, что углеводород селективно восстанавливает оксиды азота через цепочку превращений органических N, C, O-содержащих интермедиатов, в конечном итоге приводя к продуктам N₂, CO₂ и H₂O при минимальном вкладе маршрута прямого окисления углеводорода в продукты глубокого окисления. Разнообразные каталитические системы были протестированы в качестве катализаторов для этой реакции, которые обобщены в ряде обзоров [1-3]. В качестве активных компонентов реакции использовались катионы переходных металлов и благородные металлы или их смеси, нанесенные на традиционные носители или цеолиты. Однако, большинство протестированных систем существенно снижают активность при работе в смесях, близких

УД-I-10

к реальным, т.е. содержащих большой избыток паров воды и кислорода (до 10 об. %), или диоксида серы (сотни ppm). Для восстановления оксидов азота могут быть использованы углеводороды C_3 из состава выбросов дизельных двигателей, однако, их содержание недостаточно для необходимой степени очистки. Введение дополнительного количества восстановителя из компонентов дизельного топлива представляется наиболее целесообразным для очистки выхлопов передвижных средств. В этом случае катализатор должен обладать достаточно развитой пористой структурой для минимизации диффузионных осложнений при работе с углеводородами с большой длиной цепи.

Среди новых материалов представляют интерес катализаторы на основе столбчатых глин с развитой пористой структурой, содержащие наноразмерные столбики диоксида циркония (1-3 нм) в межслоевом пространстве Al-Si-O слоев, и показывающие высокие степени очистки модельных смесей от оксидов азота при использовании широкого круга углеводородов C_2-C_{15} в интервале температур, близких к температурам дизельных выхлопов [4-5]. Каталитические свойства этих материалов определяются состоянием активного компонента (катионы меди и/или платина), нанесенного на наностолбики модифицированного различными добавками (Ca, Sr, Ba, Ce, Fe) диоксида циркония. Важным преимуществом этих систем является низкое содержание благородного металла (не выше 0.3 мас. %).

Целью данной работы явилось исследование влияния концентраций воды (1-10 об. %) и кислорода (2-10 об. %) в смеси, а также нагрузки ($13000-90000 \text{ час}^{-1}$) в СКВ при использовании в качестве восстановителя декана для катализаторов на основе столбчатых глин с активным компонентом (Cu-1-2 мас. %, Pt-0.3 мас. % и Pt+Cu), нанесенным на наноразмерные частицы диоксида циркония, промотированные катионами Ca, Fe и Ce (15-20 мас. % ZrO_2 , 0.2 % CaO, или 9.6 % Fe_2O_3 , или 0.1-0.4 % CeO_2). Изучено влияние на активность добавок основного (MgO-1.7 мас. %) и кислотного (сульфатирование SO_4 анионами – 0.5-5 мас. %) характера, а также газофазного модифицирования при добавлении в исходную смесь до 300 ppm SO_2 .

Влияние концентрации H_2O и O_2 . Показано влияние на активность катализаторов 100-кратного превышения концентраций кислорода и воды по отношению к исходным концентрациям NO_x (0.1 об. %) и декана (0.05 об. %). Это влияние зависит от состава нанесенного активного компонента (Cu, Pt или Pt+Cu) и вида модифицирующей добавки, введенной в наностолбики. При высоких

концентрациях воды и кислорода наилучшие показатели наблюдаются для смешанного активного компонента Pt+Cu. Для Ca-модифицированной глины увеличение концентраций O₂ и H₂O до 10 об. % приводит к росту конверсии и декана, и NO_x (Рис. 1), что, по-видимому, обусловлено подавлением маршрута прямого глубокого окисления декана и ростом вклада маршрута парциального окисления декана или его фрагментов, образование которых более способствует восстановлению оксидов азота до N₂. Об этом свидетельствует достаточно плавное увеличение конверсии декана (определяемой по концентрации CO₂ при отсутствии в продуктах CO) в низкотемпературной области. Активность Fe-модифицированной глины ниже, по сравнению с Ca-модифицированной. Наилучшие показатели достигаются в смеси, содержащей 1 об. % H₂O и 10 об. % O₂, также благодаря снижению вклада полного окисления декана (более плавное увеличение конверсии декана) (Рис. 2). В этих же условиях на традиционном катализаторе – 0.5 мас. % Pt/Al₂O₃ конверсия NO_x не превышает 40-50 % при большем вкладе маршрута глубокого окисления декана (более резкая зависимость конверсии декана от температуры). При этом конверсия NO_x в N₂O составляет 10-30 % в интервале температур 200-260 °С, против 10-15 % для столбчатой глины.

Основное и кислотное модифицирование. Предварительное модифицирование наностолбиков оксидом магния перед нанесением активного компонента приводит к снижению низкотемпературной конверсии декана, конверсии NO_x и к возрастанию конверсии в закись азота в два раза. Возможно, это обусловлено образованием более прочносвязанных с поверхностью NO_x интермедиатов и слабой активацией декана. Кислотное модифицирование было исследовано более подробно. Показано, что на активность предварительно сульфатированных катализаторов влияет как состав добавки, предварительно введенной в наностолбики, так и состав нанесенного затем активного компонента. Сульфатирование медь-содержащих катализаторов приводит к снижению низкотемпературной конверсии декана и NO_x, тогда как активность катализатора с сульфатированным Pt+Cu активным компонентом существенно возрастает. Активация декана становится заметной при более низкой температуре (150-180 °С). Наилучшие показатели достигаются на глине с максимальным содержанием церия в наностолбиках, что обусловлено большей реакционной способностью поверхностного кислорода в образовании нитрат-нитритных комплексов. Снижение содержания активного компонента и поверхностных сульфатов на этой

УД-I-10

глине в 3-5 раз приводит к росту вклада процесса сжигания декана при снижении конверсии оксида азота, что подтверждает ранее сделанный вывод об определяющей роли в СКВ 2х-мерных поверхностных оксидных кластеров меди с фиксированной на них платиной, а не изолированных катионов меди и платины [4-5].

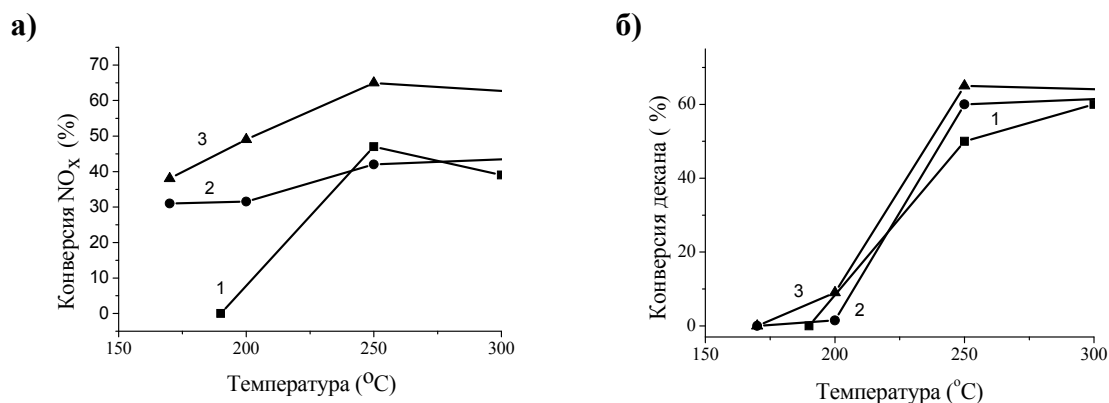


Рис. 1. Температурная зависимость конверсии NO_x (а) и декана (б) при вариации концентрации кислорода и воды в смеси: **1** – 10 % H₂O и 2 % O₂; **2** – 1 % H₂O и 10 % O₂; **3** – 10 % H₂O и 10 % O₂; при содержании NO – 0.1 % и декана – 0.05 %; нагрузка – 50000 час⁻¹.

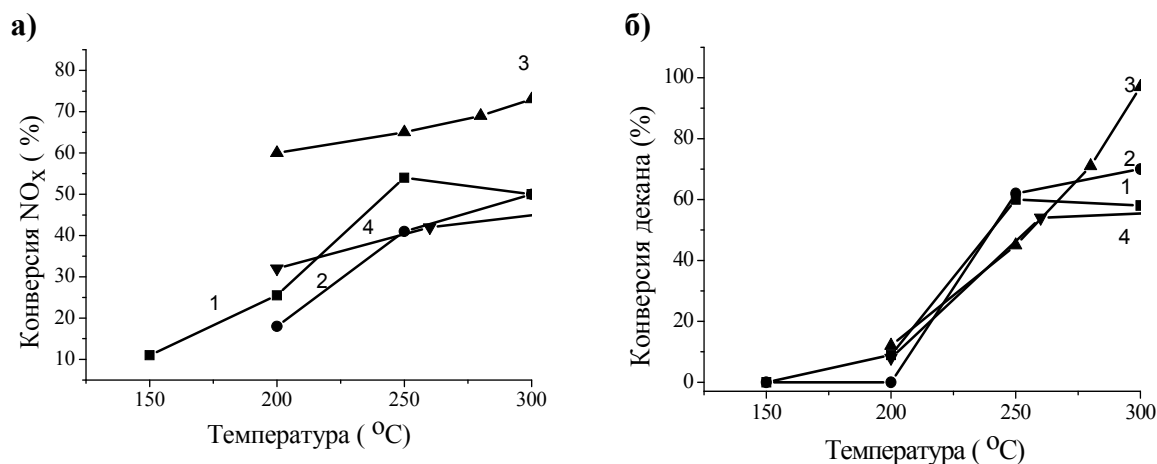


Рис. 2. Температурная зависимость конверсии NO_x (а) и декана (б) при вариации концентрации кислорода и воды в смеси: **1** – 1 % H₂O и 2 % O₂; **2** – 10 % H₂O и 2 % O₂; **3** – 1 % H₂O и 10 % O₂; **4** – 10 % H₂O и 10 % O₂; при содержании NO – 0.1 % и декана – 0.05 %; нагрузка – 30000 час⁻¹.

Газофазное модифицирование SO₂. Влияние диоксида серы изучено как на исходных катализаторах, так и на предварительно сульфатированных. В первом случае это влияние зависит от разновидности активного компонента (Pt или Pt+Cu). Для обоих активных компонентов активность в окислении декана возрастает. Для смешанного активного компонента, вследствие большей исходной активности, увеличивается вклад

маршрута глубокого окисления декана, что приводит к увеличению конверсии оксидов азота при температуре менее 300 °С, тогда как при более высокой температуре она снижается. Для сульфатированного активного компонента (Pt+Cu) при нагрузке 30000 час⁻¹ конверсии декана и оксидов азота снижаются в области низких температур. При увеличении нагрузки вплоть до 90000 час⁻¹ происходит плавное возрастание конверсии декана в этой области температур, вследствие вклада маршрута его селективного окисления и увеличение конверсии оксидов азота.

Таким образом, катализаторы на основе столбчатых глин в СКВ в присутствии известных для этой реакции каталитических ядов - воды и диоксида серы показывают стабильную работу и высокие степени очистки от оксидов азота. Активность столбчатых глин удается регулировать в достаточно широких пределах вариацией состава наноразмерных столбиков диоксида циркония и составом нанесенного активного компонента.

Работа частично поддерживалась Интеграционным проектом 8.23 СО РАН.

Литература

1. Y. Traa, V. Burger, J. Weitkamp. *Micropor. Mesopor. Materials.* **30**, 3 (1999)
2. Л.С. Глебов, А.Г. Закирова, В.Ф. Третьяков, Т.Н. Бурдейная, Г.С. Аكوпова. *Нефтехимия.* **42**, 163 (2002)
3. R.Burch, J.P.Breen, F.C.Meunier. *Appl. Catal. B:* **39**, 283 (2002)
4. V. A. Sadykov, T. G. Kuznetsova et al. *Chem. Sustain. Development.* **11**, 249 (2003)
5. V. A. Sadykov, T. G. Kuznetsova et al. *Topics in Catalysis.* In press. (2004).

УД-I-11

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА И ФЛЮОРИТА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ САЖИ, ОКСИДА УГЛЕРОДА И УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Кузнецова Т.Г., Садыков В.А., Матышак В.А.¹, Батуев Л.Ч.², Мороз Е.М., Бургина Е.Б.,
Курина Л.Н.², Рогов В.А.², Коломийчук В.Н.

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

¹*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва*

²*Томский Государственный университет, Томск*

E-mail: lubsanb@mail.ru

Оксиды со структурой перовскитов и флюоритов, промотированные металлами платиновой группы или катионами переходных металлов, представляют интерес в качестве катализаторов для процессов очистки дизельных выхлопов от СО, сажи и остаточных углеводородов, поскольку проявляют заметную активность в интервале температур, близких к температурам выхлопов (200-400 °С), и могут выдерживать возможные перегревы до высоких температур [1-2]. Оценка реакционной способности поверхностного и объемного кислорода в структурах на основе флюорита и перовскита, модифицированных катионами/кластерами переходных металлов, в том числе промотированными небольшими добавками платины, и изучение ее влияния на каталитические свойства этих систем представляют несомненный интерес для теории предвидения каталитического действия гетерогенных катализаторов, равно как и для целенаправленного синтеза активных катализаторов. Высокая подвижность объемного кислорода является важным фактором для инициирования процесса окисления сажи, эффективность которого возрастает в присутствии более сильного окислителя NO₂ [3].

В данной работе было использовано два типа материалов на основе твердого раствора Се-Zr-O со структурой флюорита, содержащего до 40 мол. % Са, Мn, Со, Вi, или Nb, и манганита лантана, в котором лантан и марганец до 20 % замещены Се, Вi, Sr+Вi и Fe (обозначение образцов LaMn, LaCeMn, LaSrBiMn и LaFeMn), соответственно, синтезированных по методике [4] (T_{прок}=500-700 °С). Pt (0.2 мас. %) была нанесена методом пропитки по влагеомкости. Перовскитные системы тестировались в реакции окисления СО (1 % СО + 1 % О₂ при нагрузке 100000 час⁻¹ в интервале температур 50-500 °С), а флюоритные системы – в реакции окисления метана (1 % СН₄ + 3 % О₂, при нагрузке 100000 час⁻¹ в интервале температур 40-900 °С). Окисление сажи изучено на двух типах материалов с использованием кислорода воздуха и при добавлении NO₂ в исходную смесь (10 мас. % сажи автобуса «Икарус» на катализаторе, окисление воздухом или смесью 10.5 % О₂ +0.5 % NO₂, при нагрузке 14000 час⁻¹ в интервале температур 40-600 °С). РФА, ИК-спектроскопия и ЭСДО были использованы для характеристики образцов. Оценка подвижности и реакционной

способности кислорода в оксидах на основе структур флюорита и перовскита проведена с использованием O_2 ТПД и H_2 ТПВ, CO ТПВ и CH_4 ТПВ в интервале температур 40-900°C.

Перовскиты. Исследование генезиса замещенных манганитов в интервале температур 500-700°C, синтезированных с использованием заполимеризованных металлоорганических комплексов, показало, что процессу образования псевдокубической структуры на основе манганита лантана предшествует формирование высокодисперсной фазы со структурой пирохлора типа $La_2Ti_2O_7$, вследствие высокой концентрации высоковалентных катионов Me^{4+} , $Me=Mn, Fe$ или Ce . Стабильность структуры пирохлора зависит от вида замещенного катиона и увеличивается в следующей последовательности: $LaSrBiMn < LaMn < LaBiMn < LaFeMn \leq LaCeMn$. С ростом температуры прокаливания высоковалентные катионы (Mn, Fe) частично переходят в более устойчивые состояния окисления $3+$ с потерей кислорода катализатора, что приводит к структуре дефектного псевдокубического перовскита (Рис. 1), в которой в направлении 110 присутствуют протяженные дефекты (типичные размеры до 2 нм) как остаточные элементы структуры пирохлора или слоистого перовскита $A_{n+1}B_{n+1}O_{3n+5}$. Наличие таких дефектов вызывает искажения в кислородной подрешетке, проявляющиеся в появлении в ИК-спектрах "дефектной" полосы 500 см^{-1} , наряду с полосами 400 и 600 см^{-1} , характерными для колебаний MeO_6 в перовскитных структурах.

Дефектные перовскиты характеризуются высокой подвижностью объемного кислорода (H_2 ТПВ и CO ТПВ), проявляющейся в области низких (200-400°C) температур и наличием слабосвязанного кислорода с $E_{акт}$ десорбции около 40 кДж/моль (O_2 ТПД, 1-70 % монослойного покрытия кислорода в зависимости от состава замещенного перовскита). Общее количество кислорода, удаляемого из перовскитов (1-3 монослоя по ТПД O_2), существенно превышает то количество, которое обычно наблюдается для оксидов переходных металлов. При нанесении Pt восстанавливаемость возрастает.

Для образцов, прокаленных при 700°C, формируется новый тип дефектов (поверхностных кластеров), образующийся при спекании частиц (удельная поверхность снижается от 26-100 до 12-23 m^2/g). Образование таких поверхностных кластеров приводит к появлению нового низкотемпературного максимума (200-400°C) в спектрах ТПД O_2 (удаляется до 20 % монослойного покрытия кислорода).

УД-I-11

В реакции окисления CO молекулярным кислородом исследованные перовскиты показывают высокие конверсии оксида углерода в интервале температур 200-300 °C при нагрузке 100000 час⁻¹. При этом скорости реакции, несмотря на высокую реакционную способность поверхностного и объемного кислорода, существенно различаются для исследованной серии замещенных перовскитов (Рис. 2). Эти данные свидетельствуют о структурной чувствительности реакции окисления CO на перовскитных системах. Для чистого манганита лантана характерна наименьшая структурная чувствительность, тогда как для LaCeMn и LaSrBiMn она максимальна, хотя и имеет различные тенденции. Для LaCeMn образца изменения активности происходят в рамках наиболее разупорядоченного псевдокубического перовскита, а для LaSrBiMn – в рамках наименее разупорядоченного. Обнаружена корреляция активности в окислении CO с количеством слабосвязанного кислорода, удаляемого с дефектных поверхностных кластеров, образующихся при спекании частиц.

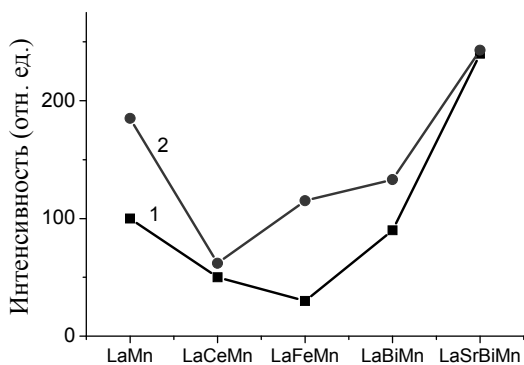


Рис. 1. Зависимость интенсивности основного дифракционного максимума (100) перовскитной фазы от состава для образцов, прокаленных при 500 °C (1) и 700 °C (2).

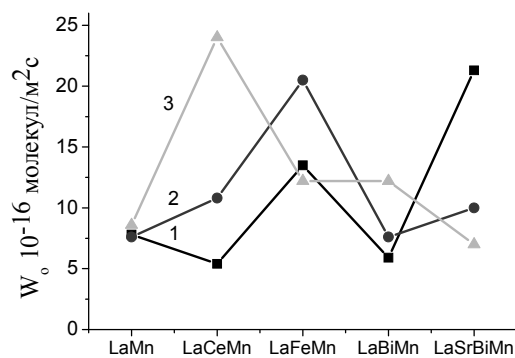


Рис. 2. Зависимость от состава образцов скорости окисления CO при 225 °C (1 % CO-1 % O₂) для перовскитов, прокаленных при 500 (1, 2) и 700 °C (3), в том числе промотированных Pt (0.2 мас. %) (2).

Флюориты

Основу структуры Ce-Zr-содержащих образцов при широкой вариации концентрации вводимых добавок составляет флюоритоподобный твердый раствор с небольшим содержанием несвязанных оксидов промотора. Введение катионов с переменной валентностью приводит не только к появлению низкотемпературного (200-400 °C) поглощения водорода, обусловленного их восстановлением, но и промотирует восстановление церия, даже при введении добавки методом пропитки, например, солью Mn (H₂ ТПВ). Модифицирующие катионы присутствуют

преимущественно в максимальных степенях окисления. Вхождение катионов в структуру флюорита также следует из появления поглощения, характерного для изолированных катионов Co и Mn: для Co-содержащего флюорита при 14000 и 19000-26000 см^{-1} , относящееся к катионам кобальта в различном окружении; для Mn-содержащих флюоритов поглощение при 18000 и 23000 см^{-1} относится к катионам марганца в октаэдрическом окружении (ЭСДО). Скорость десорбции кислорода в флюоритоподобных твердых растворах возрастает при введении в катализатор катионов с переменной валентностью, особенно в области низких температур, и становится сравнима с найденной для перовскитов. Таким образом, Ce-Zr-содержащие композиты представляют собой твердый раствор на основе структуры флюорита, в котором одна часть промотора входит в его структуру, а другая (избыток) стабилизируется на поверхности в виде поверхностных/объемных кластеров. Подобная комбинация увеличивает реакционную способность поверхностного и объемного кислорода в модифицированных флюоритах по сравнению с немодифицированными.

В реакции полного окисления CH_4 молекулярным кислородом активность исследованных флюоритов существенно зависит от их состава. Максимальную активность проявляют композиты, содержащие Mn и Co (температура 50% конверсии T_{50} при нагрузке 100000 час^{-1} составляет 520-560 $^{\circ}\text{C}$), и обладающие высокой подвижностью объемного кислорода в области низких температур. При нанесении Pt для всех составов активность возрастает и наблюдается смещение T_{50} в область низких температур; для Mn и Co-содержащих флюоритов этот сдвиг составляет 20-50 $^{\circ}\text{C}$. Особенно существенное снижение T_{50} (от 700 до 495 $^{\circ}\text{C}$) происходит для CeZrNb образца. На данной композиции не только существенно снижается температура активации метана (до 300 $^{\circ}\text{C}$), но и большее количество кислорода извлекается из катализатора (CH_4 ТПВ). Несмотря на высокую подвижность объемного кислорода, активность Bi-содержащего флюорита, в том числе промотированного Pt, остается низкой (T_{50} составляет 860 и 800 $^{\circ}\text{C}$, соответственно). Для реакции полного окисления метана на флюоритных системах специфичность активации метана является определяющим фактором по сравнению с подвижностью объемного кислорода.

Окисление сажи

Максимальную активность в каталитическом окислении сажи кислородом воздуха проявляют наиболее легко восстанавливающиеся композиты с высокой подвижностью объемного кислорода (LaBiMn перовскит, Mn-содержащие флюориты),

УД-I-11

на которых эффективное окисление происходит при температуре около 270°C. При добавлении в исходную смесь NO₂ уже для всей серии перовскитов и флюоритов, модифицированных Mn и Co, эффективное окисление сажи наблюдается при 260-280°C. Различия в природе этих катализаторов проявляются только на начальной стадии окисления, в которой участвует только кислород катализатора: для перовскитов окисление сажи становится заметным при 120-150°C, а для флюоритов – при 150-190°C. Нанесение Pt на эти композиты не оказывает заметного влияния на окисление сажи.

Таким образом, высокодисперсные сложные оксиды на основе структур перовскитов и флюоритов (даже без введения Pt) могут быть использованы для низкотемпературного окисления CO и сажи. Их высокая термическая стабильность является важным преимуществом при использовании в качестве регенерационных каталитических фильтров. Для глубокого окисления метана эффективны более сложные композиции на основе структуры флюорита, содержащие платину Pt/Me_xO_y/CeZrO.

Работа частично поддерживалась проектами ИНТАС 01-2162 и РФФИ 04-03-32985.

Литература

1. H. Arai, M. Machida: Catal. Today, **35**, 27 (1997).
2. T.V. Choudhary, S. Banerjee, V. R. Choudhary: Appl. Catal. A: 234, 1 (2002).
3. D. Fino et al. J. Catal. 217 (2003)367
4. T. G. Kuznetsova, V. A. Sadykov, E. M. Moroz, S. N. Trukhan, E. A. Paukshtis, V. N. Kolomiichuk, E. B. Burgina, V. I. Zaikovskii, M. A. Fedotov, V. V. Lunin, E. Kemnitz. Stud. Surf. Sci. Catal. 143 (2002) 659.

УД-I-12

**РАЗРАБОТКА НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ БЕЗДЫМНЫХ ГАЗОГЕНЕРИРУЮЩИХ
СОСТАВОВ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ ВЫСОКОТОКСИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ И
ТОКСИЧНЫХ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ, ДЛЯ АВТОМОБИЛЬНЫХ МЕШКОВ
БЕЗОПАСНОСТИ**

Лемперт Д.Б., Манелис Г.Б.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

E-mail: Lempert@icp.ac.ru

Современные пороха для автомобильных мешков безопасности должны удовлетворять широкому набору весьма жестких требований: бездымность, (т.е. композиция должна быть построена на базе CHNO -соединений); высокие скорости горения; высокая степень термостойкости; сохранение эксплуатационных характеристик в течение 10-15 лет и практическое отсутствие в продуктах сгорания токсичных веществ, в том числе оксидов азота и монооксида углерода. Таким образом, газогенерирующие композиции должны иметь элементный состав, близкий к стехиометрическому (т.е. чтобы соблюдалось уравнение $\text{O}=2\text{C}+0.5\text{H}$) и достаточно низкие (желательно вплоть до 2000-2200 К) температуры горения (T_c), в противном случае при высоких скоростях истечения газов из камеры сгорания химическое равновесие не успевает установиться, и в газовых продуктах, поступающих в салон автомобиля, содержится высокое количество NO и CO .

Задача создания газогенерирующих композиций, удовлетворяющих всем поставленным требованиям, оказалась чрезвычайно сложной, т.к. создать стехиометрическую смесь с T_c (при 100-200 атм) ниже 2600 К можно только на базе нитрата аммония (НА), который имеет несколько фазовых переходов в температурном диапазоне эксплуатации (от -50 до $+110$ °С), и поэтому использование НА приводит к разрушению структуры композиции в течение длительного срока при столь широком варьировании температурного режима хранения. С другой стороны, композиции с НА имеют скорости горения в несколько раз ниже требуемых значений. Органических же соединений, твердых и хоть сколь-нибудь термостабильных, способных создать композиции с относительно низкой T_c , нет.

В настоящей работе представлены:

УД-I-12

а) результаты работ по термодинамическому анализу путей создания новых органических соединений, способных стать основой стехиометрических композиций с низкой T_c . В этой части найдены общие зависимости T_c от давления, элементного состава и энтальпии образования стехиометрической CHNO-композиции. На базе этой аналитической зависимости создана пользовательская программа, позволяющая скомпоновать композиции с заданной T_c , исходя из имеющейся базы данных по компонентам. Показано, что создать газогенерирующие составы с пониженными T_c , не используя НА, можно только, создав органические соединения, где в одной молекуле сочетаются как традиционные для энергетических компонентов азот- и кислородсодержащие фрагменты ($-\text{NO}_2$, ONO_2 , $>\text{NNO}_2$), так и низкоэнтальпийные кислородсодержащие фрагменты (эфирные, карбонильные, карбоксильные, гидроксильные и т.п.). Ранее химия органических азот- и кислородсодержащих окислителей практически не изучала такие соединения, так как они не позволяют создавать высокоэнергетические пороха, ракетные топлива, взрывчатые вещества. В проблеме же создания экологически безопасных газогенерирующих композиций для автомобильных мешков безопасности традиционные окислители военных порохов никак не могут быть применены, т.к. величины T_c будут выше 3000 К. Намечен широкий круг органических соединений, которые следует синтезировать и исследовать. Часть таких соединений уже синтезирована в Институте органической химии РАН в плане выполнения данного исследования;

б) на основе экспериментальных исследований термостабильности и совместимости исследованных соединений проведен анализ возможностей использования того или иного класса соединений в качестве компонентов газогенерирующих составов, исследовано взаимовлияние функциональных групп на термостабильность соединения. Основное внимание уделяется соединениям, содержащим тринитроэтильные группы, полиазотистые гетероциклы, нитрогуанидин, его нитрат, динитрогуанидин;

в) проведен цикл работ по исследованию закономерностей фазовых переходов в НА. Для индивидуального НА при прямом (из фазы IV в фазу III) и обратном (из фазы III в фазу IV) переходе (при ~ 32 °C) наблюдается характерное для обычных топохимических реакций самоускорение, отмечены некоторые особенности протекания процесса: во-первых, разрушение начальной фазы по разным направлениям кристалла происходит не синхронно, так же как и построение конечной фазы, и, во-вторых,

лимитирующей стадией процесса является не зарождение и рост центров новой фазы в недрах старой, а переход исходной фазы в некоторое промежуточное рентгеноаморфное состояние, которое далее превращается в новую фазу. Деформации и искажения в решетке исходной фазы происходят с сохранением основных кристаллохимических параметров. В процессе поиска путей фазовой стабилизации НА с применением соединений, не содержащих в своем составе других элементов, помимо С, Н, N и О, показано, что некоторые сокристаллизаты НА с другими солями или молекулярными соединениями, равно как и некоторые твердые растворы замещения, позволяют убрать фазовые переходы. Найдены препараты, которые надежно снимают проблему фазового перехода в температурном диапазоне от -50 до $+80$ °С.

г) время сгорания газогенерирующего состава для автомобильных мешков безопасности должно быть очень мало – до 50-60 мс. Для обеспечения этой величины линейная скорость горения должна составлять около 25мм/с. Удалось найти определенные способы формирования топливного заряда, позволяющие во много раз повысить скорость горения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного Научно-технического центра (проект МНТЦ № 1882 «Разработка нетоксичных газогенерирующих составов для автомобильных мешков безопасности»)

УД-I-13

**ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНАЯ ЭКСПЛУАТАЦИЯ, УЛУЧШАЮЩАЯ
ЭКОНОМИЧЕСКИЕ И РЕСУРСНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ДВИГАТЕЛЕЙ
ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ**

Ломухин В.Б.

Новосибирская государственная академия водного транспорта, Новосибирск

E-mail: dll@narod.ru

Экологический вред, приносимый двигателями внутреннего сгорания окружающей среде, очевиден. Очевидна и невозможность отказа от использования ДВС. Необходимы действенные меры по защите окружающей среды: разработка альтернативных видов двигателей, топлива. Но что делать с теми ДВС, которые уже имеются и продолжают оказывать неблагоприятное воздействие на окружающую среду?

Для продолжения их эксплуатации и уменьшения приносимого вреда предлагается применение различных, разработанных и выпускаемых серийно препаратов для ДВС, но выбор этих препаратов осуществляется по результатам оценки текущего технического состояния двигателя по спектральному анализу смазочного масла.

В связи с бурным использованием автомобильного транспорта в последние десятилетия увеличивается загрязнение воздушного бассейна. Доля выбросов автотранспортом в его загрязнении составляет от 40 % до 87 %. Большая интенсивность движения транспортных потоков в улично-дорожной сети городов, достигающая 1000 - 3000 авт./час и более при ее несовершенстве и чрезвычайной загруженности, определяет их повышенное загрязнение основными компонентами автомобильных выбросов - окислами азота, бенз(а)пиреном, оксидом углерода. В 84 крупнейших городах России загрязнение воздуха превышает норму в 10 раз и более. Это приносит вред здоровью более 36 млн человек.

В соответствии со стратегическим планом устойчивого развития г. Новосибирска (2002 г., п. 4.6 стр. 139-140) для продолжения эксплуатации транспортных средств и уменьшения приносимого ими вреда предлагается применение различных мероприятий, некоторые из которых (перевод на сжиженный газ муниципального транспорта), уже осуществлены. Но что делать с теми транспортными двигателями, которые по-прежнему эксплуатируются, продолжая наносить вред окружающей среде?

На современном рынке имеется множество различных добавок, присадок (в дальнейшем мы будем именовать их - препарат), которые улучшают работу двигателя, увеличивают моторесурс, уменьшают шум, снижают токсичность выхлопов. Эти препараты воздействуют на двигатель посредством смазочного масла, используя его в качестве носителя к трущимся поверхностям. Другие препараты добавляются в топливо. Результат - улучшение не только эксплуатационных характеристик, но и экологических показателей ДВС.

В течение 6 лет мы наблюдали работу препаратов в автомобильных двигателях. Результаты приведены в таблице. Заметим, что действенность препаратов оценивалась по ощущениям владельца автомобиля, замерам компрессии, контролю СО, СН и по изменению интенсивности изнашивания пар трения по спектральному анализу картерного масла. Подробнее см. [1, 2, 3, 4, 5, 6, 19].

Нами были исследованы некоторые из имеющихся на рынке препаратов (см. [4, 5, 6]). По проведенным испытаниям получена возможность классифицировать препараты по механизму их действия:

- препараты, оптимизирующие структуру поверхностей трущихся пар, ("Трибо", "AG");
- препараты, восстанавливающие изношенные поверхности образованием различного рода пленок и покрытий на трущихся поверхностях: медных, тефлоновых, органо-металлокерамических ("Римет", "Аспект-Модификатор", "Форум", "Лубрифилм", "Хадо", "МоторДоктор");
- кондиционеры металла, вступающие в реакцию с металлом контртел, внедряющиеся в металл на межмолекулярном уровне и заполняющие собой микротрещины, предотвращая их развитие ("ER", "Micro-X2", "Феном", "Duralub").

1. Продавец (поставщик) препарата указывает не достаточную информацию о механизме действия и его применении.

Таблица

Действенность различных препаратов

Наименование препарата	Положительный эффект, %	Отрицательный эффект, %	Изменений не обнаружено, %
Трибо	60	10	30
AG	50	30	20
Хадо	30	20	50
Римет	50	10	40
Аспект-Модификатор	70	0	30
Форум	60	0	40
ER	80	5	15
Micro-X2	80	0	20
Феном	70	0	30

Анализируя данные таблицы, приходим к выводам:

1. Препараты действительно в большинстве случаев дают положительный эффект, который заключается в снижении выбросов, увеличении моторесурса, уменьшении потребления топлива.

2. Часто встречаются случаи не получения положительного эффекта или получение отрицательного эффекта.

Для обоснованного применения любого препарата, улучшающего работу двигателя, необходима большая и достоверная информация о механизме его действия, а также критерии применения именно данного препарата. Проведенные нами исследования показали, что владелец автомобиля зачастую недостаточно объективен при принятии решения о применении препарата, т.к. разработчик, как правило, не указывает критерии выбора препарата вообще или эти критерии недостаточны для принятия объективного решения в конкретном случае.

Для определения этих критериев, наиболее целесообразно использовать методику оценки технического состояния механизма по концентрации продуктов износа в смазочном масле [1, 2, 7]. Эта целесообразность обусловлена оперативностью спектрального анализа смазочного масла, наличием отечественного оборудования (Установка спектрального анализа МФС-7), возможностью достаточно быстрого получения пороговых значений для условий эксплуатации механизмов в конкретном регионе.

УД-I-13

Математическая модель оптимального подбора препаратов по состоянию двигателя на основе спектрального анализа смазочного масла

Существующая модель диагностирования Построение детерминированной модели изнашивания пар трения дизеля, очевидно, невозможно из-за ее комбинаторной сложности. До конца не известна и физика процессов изнашивания [8, 9, 11]. В этом случае приемлема статистическая модель, описанная многими исследователями [9, 10, 11, 13, 14].

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{q_d + q_f}{Q} \cdot t\right) + \frac{q}{q_d + q_f} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{q_d + q_f}{Q} \cdot t\right)\right] \quad (1)$$

где K_0 - начальная концентрация продуктов изнашивания в масле, кг/кг;

q_d - интенсивность долива масла, кг/ч;

q_f - интенсивность фильтрации масла, кг/ч;

Q - количество масла в смазочной системе, кг;

q - интенсивность поступления продуктов изнашивания в масло, кг/ч;

t - время работы от смены масла, ч.

Результатом исследований, в основе которых лежит описанная модель, оказался принцип стабилизации концентрации продуктов изнашивания в масле при нормальной, без неисправностей, работе двигателя. Данная модель неоднократно подтверждала свою работоспособность [9, 12, 15].

Методика расчёта статистических порогов. Работа системы диагностирования двигателей по параметрам циркуляционного масла происходит только в том случае,

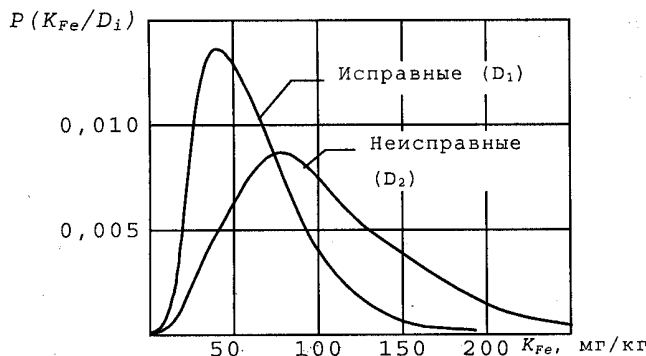


Рис. 1. Распределение вероятностей двух диагнозов дизелей Г70-5

информация о действительном состоянии двигателей, о произошедших неисправностях. В соответствии с общим алгоритмом функционирования, предложенным Л.А. Шеромовым [16], строятся гистограммы и подбираются распределения вероятностей. Характерный вид полученных кривых показан на рис. 1. На рисунке по оси абсцисс отложена концентрация железа в смазочном масле дизелей Г70-5, установленных на буксирах-толкачах проекта 428.2. По оси ординат отложена плотность распределения вероятности.

когда есть статистические пороги предельных значений этих параметров. Например, для концентрации железа в масле необходим такой порог, что если текущая концентрация железа окажется выше него, то двигателю ставится диагноз - неисправен.

Такие пороги рассчитываются параллельно с данными анализов. На ЭВМ поступает

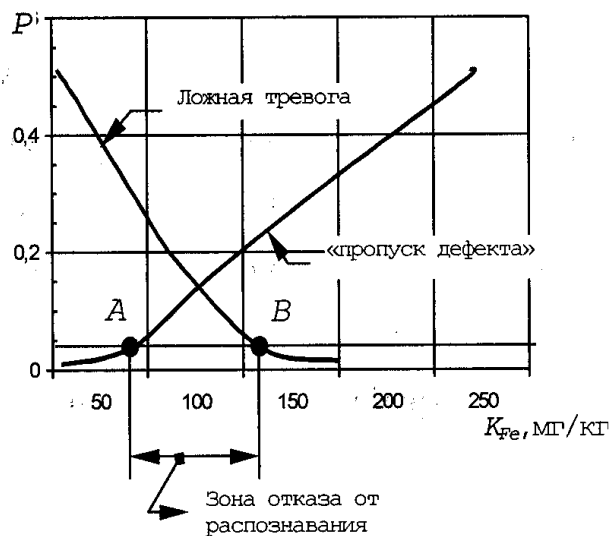


Рис. 2. Статистические пороги распознавания

Идея построения статистических порогов распознавания основана на известных понятиях вероятностей ложной тревоги или пропуска дефекта при постановке диагноза и уже успешно реализована (рис. 2) [14, 15, 17].

При работе диагностической модели в реальных условиях оказалось, что она требует усовершенствований и изменений, что вполне закономерно.

Автором усовершенствована модель вычисления порогов ложной тревоги и пропуска дефекта [2]. Предложено непрерывное, по мере поступления диагностической информации, их изменение и соответствующий метод их пересчета.

Принимая гипотезу о нормальном распределении скорости изменения концентрации железа во времени и задаваясь долей членов генеральной совокупности $p=95\%$, которая должна попасть в выборку с доверительной вероятностью ($\gamma=0,95$), используя зависимости, приведенные в работе [2], получаем границы:

$$X_n = X_{cp} - K \cdot S \quad (2)$$

$$X_y = l_{??} + a \cdot S \quad (3)$$

где l_d, l_y - нижняя и верхняя границы;

$l_{??}$ - выборочная средняя и выборочная дисперсия;

$K=F(n, \gamma, p)$ - коэффициент толерантности;

n - объем выборки.

Задаваясь значениями $p=95\%$, ($\gamma=95\%$ и имея объем выборки n , находим табличное значение $K=2,065$. Далее получаем область скорости изменения концентрации в смазочном масле с границами для конкретного элемента-индикатора для области исправных ДВС. Область скорости изменения концентрации в смазочном масле с границами для конкретного элемента-индикатора для области исправных ДВС $C_{ни}$, - нижняя граница и $C_{ви}$ - верхняя граница. В работе [2] указаны конкретные значения, например: для элемента-индикатора железо нижняя граница - 3,5 (мг/кг)/ч, а верхняя 4,3 (мг/кг)/ч - для главных судовых ДВС Г70. Для примера: двигатель 5А а/м Тойота, нижняя граница - 1,0 (мг/кг)/ч, верхняя граница 2,5 (мг/кг)/ч.

Далее следует разделение навигационных результатов анализа смазочного масла по индивидуальным двигателям, по правилу если:

$$C_{Hi} < C_i < C_{Vi} \quad (4)$$

то индивидуальный двигатель во время сдачи i - пробы принимается исправным, а концентрация, соответствующая данной пробе C_i , относится к области исправных двигателей. Если неравенство 4 нарушено, то C_i относится к области неисправных двигателей.

После формирования областей концентраций по исправным и неисправным ДВС, дальнейшие расчеты производятся согласно методике, изложенной выше.

В результате получаем статистические пороги распознавания, и "зону отказа от распознавания", которая уменьшилась.

Применение метода диагностирования по спектральному анализу смазочного масла к подбору препаратов для улучшения технического состояния двигателя и других механизмов. Существует возможность связать текущее техническое состояние с возможностью применения препарата для двигателя, который улучшит его работу. Для этого применим значения контрольных уровней [18].

Исходным будем считать пороговое значение A , соответствующее X_0 , как нормальному уровню диагностического

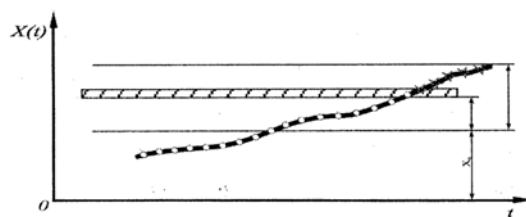


Рис. 3. Оценка отклонений по предельным уровням

УД-I-13

параметра, например железа (Fe). Предупредительный уровень (отклонение Δ_1) и предельный уровень (отклонение Δ_2 на рис. 3). До достижения текущей концентрацией, параметром $X(t)$ отклонения $X_0 + ?1$ - применяем препарат, входящий в соответствующую группу (препараты по механизму действия разделяются на группы. См выше).

В соответствии с вышеизложенным, получаем правило принятия решения для применения препаратов по текущему техническому состоянию:

Если $x_i < x_0$, то применимы геомодификаторы;

Если $x_i > x_0 + ?1$, то применимы кондиционеры металла;

Если $x_0 + ?1 < x_i < x_0 + ?2$, то применимы реметаллизанты;

Если $x_i > x_1$, то применение препаратов нецелесообразно, необходим традиционный ремонт механизма, где

x_i - текущее значение концентрации металла в смазочном масле.

x_1 - пороговое значение для неисправного состояния (порог В);

x_0 - пороговое значение для исправного (порог А).

Таким образом, может быть решена проблема выбора препарата именно по текущему техническому состоянию двигателя внутреннего сгорания (механизма).

При опытной апробации описанного выше подхода на личном транспорте автомобилистов г. Новосибирска, Омска, Кемерово, Новокузнецка отмечено уменьшение шума, вибрации двигателей, снижение расхода моторного масла, значительное уменьшение расхода топлива.

Все это позволяет сделать вывод, что, в результате реализации предлагаемого подхода к эксплуатации, мегаполис (город) получит положительные результаты, а именно:

1. жители города: уменьшение антропогенного воздействия от транспорта, выражающееся в снижении шума, уменьшении вредных выбросов – улучшение среды обитания;

2. эксплуатационники: получают увеличение моторесурса транспортных двигателей, снижение эксплуатационных расходов – от экологически безопасной эксплуатации ДВС;

3. администрация – получение дополнительных средств в городской и областной бюджет, дополнительные рабочие места (от организации сети по обеспечению экологической эксплуатации).

Работа финансируется "Лабораторией Доктора Ломухина".

Литература

1. Ломухин В.Б. Диагностика судовых дизелей // Речной транспорт. - 1985. - 11 - С. 33-34
2. Ломухин В.Б. Оценка технического состояния дизеля по скорости изменения содержания металла в смазочном масле // в сб. "Повышение уровня технической эксплуатации дизелей речного флота". - Новосибирск, 1988. - С. 45-48
3. Ломухин В.Б., Ломухина Е.В., Мироненко И.Г. Оценка срабатываемости присадки моторного масла методом спектрального анализа. / Дизельные энергетические установки речных судов, Изд-во НГАВТ, Новосибирск, 2002, Ч.2, с.67-69
4. Кожевников А.В., Ломухин В.Б. Influence of the conditioner of metal "FENOM" on tribotechnical performances pairs of friction. Третий корейско-российский международный научно-технический симпозиум KORUS'2002. (6; 2002; Новосибирск). Тезисы научных сообщений. - Новосибирск, 2002.

5. Токарев А.О., Ломухин В.Б., Ломухина Е.В., Соловьёва Л. О. Результаты триботехнических испытаний модификатора трения "ФОРУМ". Трение, износ, смазка (электр. ресурс).-2002.- вып. 13.- 7 с.
6. Мироненко И.Г., Ломухин В.Б., Певнев А.Ф., Токарев А.О. Лабораторные исследования геомодификатора "ТРИБО". Трение, износ, смазка (электр. ресурс).- 2002.- вып. 14.- 10 с.
7. Ломухин В.Б. Диагностирование по анализу картерного масла, как составляющая технологии безразборного ремонта машин и механизмов // Дизельные энергетические установки речных судов: Сб. научн. Тр. Ч 2/ Новосиб. госуд. акад. водн. трансп.- 2001, С 70-71.
8. Орлов Т.В., Лазебная Г.В., Протопопова Н.П., Ломухин В.Б. Влияние бария на интенсивность спектральных линий элементов-индикаторов изнашивания в моторных маслах // Повышение уровня технической эксплуатации судовых дизелей. - Новосибирск: 1987, С. 12-20
9. Шеромов Л.А. Основные направления технической диагностики ДВС на речном флоте // труды НИИВТ. - вып. 133. - Новосибирск: 1978, С. 148-151
10. ГОСТ 20 759-81. Дизели тепловозов. Техническое диагностирование и прогнозирование остаточного ресурса методом спектрального анализа масла. Общие правила. - М.: Изд-во стандартов, 1980. - С. 24
11. Чанкин В.В. Спектральный анализ масел в транспортных двигателях и методы контроля их состояния без разборки. - М.: Транспорт, 1967. -84 с.
12. Викулов С.В., Сорокин Н.Н. О диагностическом алгоритме контроля технического состояния судовых дизелей по параметрам работающего масла // Двигателестроение, - 1983. - 6. - 32-34 с.
13. Голещихин Ю.И., Ломухин В.Б. Техническая диагностика судовых дизелей по комплексному анализу масла - М.: ЦБНТИ, 1990. - вып. 1. - 30 с.
14. Викулов С.В., Шеромов Л.А. Диагностика судовых ДВС по параметрам работающего масла на основе спектрального анализа // Труды НИИВТа. - Новосибирск, 1981. - вып. 158. - С. 39-48
15. Шеромов Л.А., Сорокин Н.Н., Кононов А.Ф., Ломухин В.Б. Стандарт предприятия. Система диагностирования дизелей по методу комплексного анализа смазочного масла СТП 314. 0-01-88. - Новосибирск, 1988. - 79 с.
16. Шеромов Л.А. Системный подход к моделированию диагностируемых объектов // Совершенствование технической эксплуатации СЭУ и исследование процессов в судовых дизелях. - Новосибирск, 1986. - С. 5-6
17. Викулов С.В., Шеромов Л.А. Оптимизация алгоритма технического диагностирования - в книге: Повышение эффективности технической эксплуатации СЭУ // Труды НИИВТа. - Новосибирск, 1983. - вып. 158. - С. 68-77
18. Биргер И.А. Техническая диагностика.-М.: Машиностроение, 1978 - 240 с.
19. Ломухин В.Б. Вечный двигатель - миф или реальность? - Новосибирск. : Мастодронт, 2003 -144 с.

УД-I-14

РАЗВИТИЕ АВТОМОБИЛЬНО-ДОРОЖНОГО КОМПЛЕКСА (АДК) ЮЖНОГО КАЗАХСТАНА И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ЭКОЛОГИЮ РЕГИОНА

Мейрбеков А.А., Бишимбаев В.К., Шакиров Б.С., Мирзаев А.А.

Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова, Шымкент,

Республика Казахстан

E-mail: biblioteka@ukgu.kz

За последние годы бурное развитие автомобильно-дорожного комплекса (АДК) Южного Казахстана привело к загрязнению атмосферного воздуха, воды, почвы, повышению шума и вибраций, нарушению водно-теплового режима земель.

Один из взаимодействующих элементов АДК – автомобильный транспорт, деятельность которого находится в непосредственной зависимости от результатов общественного производства и его размещения.

Целью данной работы является экологическая оценка эксплуатационной деятельности автомобильного транспорта на базе разработанной методики обоснования пропорций развития АДК региона.

Статистический анализ процессов развития и функционирования производственно - автотранспортного комплекса южного региона показывает, что наиболее быстрыми темпами развивается промышленность в г. Шымкенте, по сравнению с другими городами области и в Сайрамском районе, по сравнению с другими административными районами области. На это указывают коэффициенты регрессии в соответствующих линейных трендах. Однако, при учете потребностей промышленности в услугах автомобильного транспорта для обоснования пропорций развития АДК нельзя ограничиваться только лишь параметрами линейных трендов.

Апробирование разработанной методики обоснования пропорций развития АДК проведено на серии экспериментов для каждого административного района Южно-Казахстанской области. В каждой серии осуществлено по 5 экспериментов.

Отличие одной серии экспериментов от другой обеспечивалось путем изменения входных параметров: плотности сети автомобильных дорог (ПАД) или средней грузоподъемности списочного автомобиля (СР). Внутри серии один эксперимент от другого отличается интенсивностью эксплуатации подвижного состава – коэффициентами КИС (коэффициент использования «сдельного» парка грузового автотранспорта) и КИП (коэффициент использования «почасового» парка грузового автотранспорта).

На основании проведенных расчетов получены следующие выводы:

1. Рост плотности автомобильных дорог приводит к снижению экологического ущерба от вредного воздействия автомобильного транспорта на атмосферный воздух: при увеличении плотности сети в Мактааральском районе на 6,25 % экологический ущерб снизился на 0,6 %, т.е. для уменьшения ущерба на 1 % необходимо повысить плотность дорожной сети на 10,4 %. В Сузакском районе, где наблюдается низкий параметр ПАД, его увеличение на 18,2 % приводит к снижению ущерба на 43,5 %: для уменьшения ущерба в Сузакском районе на 1 % требуется увеличить плотность сети всего лишь на 0,4 %. Это означает, что при низкой плотности сети автомобильных дорог увеличение параметра ПАД экологически более эффективно, чем при высокой плотности.

2. Увеличение средней грузоподъемности списочного автомобиля в рассматриваемых регионах с экологической точки зрения не эффективно, так как вызывает рост экологического ущерба: увеличение СР (средняя грузоподъемность списочного автомобиля в регионе) в Мактааральском районе на 25,7 % привело к росту ущерба на 55,3 %, т.е. каждый дополнительный 1% грузоподъемности – это 2,1 % дополнительного ущерба окружающей среде; в Сузакском районе 1 % дополнительной грузоподъемности соответствует 2,6 % дополнительного экологического ущерба. Это означает, что при низкой плотности сети автомобильных дорог увеличение средней грузоподъемности списочного автомобиля вызывает большие экологические потери, чем при высокой плотности.

3. Пассажирооборот автомобильного транспорта конкретного региона во всех расчетных экспериментах сохраняется без изменения, хотя он, естественно, изменяется по годам (при изменении результатов деятельности производственного комплекса региона). Это соответствует ранее сделанному (при разработке информационного обеспечения задачи) выводу о достаточно высокой стабильности объема транспортной работы, выполняемой пассажирским автотранспортом (маршрутная сеть автобусных сообщений при изменении плотности сети автомобильных дорог изменяется не сразу, а с относительно продолжительным шагом).

4. В итоге проведенных экспериментов, статистического анализа полученных результатов установлены обобщающие статистические зависимости экологического ущерба от вредного воздействия автомобильного транспорта региона на атмосферный воздух.

УД-I-15

**ПОЛИОЛЕФИНОВЫЕ КОМПОЗИТЫ ТРИБОТЕХНИЧЕСКОГО
НАЗНАЧЕНИЯ ДЛЯ УЗЛОВ ТРЕНИЯ АВТОМОБИЛЕЙ**

Охлопкова А.А., Адрианова О.А., Петрова П.Н., Ючюгяева Т.С.

Институт неметаллических материалов СО РАН, Якутск

E-mail: inm@ysn.ru

Приведены результаты исследований по разработке новых износостойких полимерных композиционных материалов для узлов трения на основе политetraфторэтилена (ПТФЭ) и сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), модифицированных ультрадисперсными наполнителями (УДН).

Прогресс современного машиностроения во многом связан с использованием полимеров и, в первую очередь, антрифрикционных полимерных материалов, обладающих эффектом самосмазывания. В области триботехнического материаловедения применение антрифрикционных самосмазывающихся пластмасс в узлах трения машин (подшипники скольжения, сепараторы подшипников качения, лентопротяжные устройства, зубчатые зацепления и др.) позволяет повысить надежность и долговечность техники, снижая энергозатраты при изготовлении и улучшая экологическую обстановку при эксплуатации машин.

Современные машины и механизмы насчитывают в конструкции десятки, сотни и тысячи уплотнительных устройств, от работоспособности, надежности и долговечности которых зависит в значительной степени надежность функционирования всего механизма. Качество машиностроительных материалов и совершенство современной техники жестко зависят от уровня фундаментальных знаний о закономерностях формирования многокомпонентных систем и механизмах их формирования, в том числе, в экстремальных условиях: при высоких нагрузках, радиационном и химическом воздействии, высоких и сверхнизких температурах.

Многолетний опыт создания и эксплуатации полимерных композиционных материалов (ПКМ) антрифрикционного назначения на основе промышленно выпускаемых полимеров: политetraфторэтилена (ПТФЭ) и сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) выявил основной фактор, определяющий ближайшие перспективы модифицирования материалов этого класса, – структурно-морфологический. В качестве модифицирующих агентов полимеров выбраны

нетрадиционные наполнители: твердые частицы нанометрового размера тугоплавких неорганических соединений, в том числе керамики, обеспечивающие максимальное преобразование полимерной матрицы на различных уровнях структурной организации.

Политетрафторэтилен (фторопласт-4, тефлон) обладает уникальной химической инертностью, высокими термической стойкостью и морозостойкостью, малой адгезионной способностью и низким коэффициентом трения, что позволяет использовать его для производства изделий антифрикционного назначения, покрытий и т.д. Однако, наряду с этим ПТФЭ обладает сравнительно низкой износостойкостью, высоким коэффициентом линейного термического расширения и способностью деформироваться в нормальных условиях даже при небольших нагрузках.

Основным направлением решения данной проблемы и создания материалов с высоким уровнем триботехнических характеристик является механическая и структурная модификация политетрафторэтилена малыми количествами (до 5 %) высокодисперсных наполнителей.

Основные физические свойства высокодисперсных частиц существенно отличаются от свойств материалов в обычном состоянии [1], что обусловлено размерными эффектами. Модельные расчеты и термодинамический анализ структуры УДН показали, что периодическая решетка не отвечает минимуму энергии, вследствие следующих несовершенств атомной структуры: изменения межплоскостных расстояний, увеличения среднеквадратичных значений смещений атомов, вакансионности, микроискажений, неоднородной деформации, аморфизации [2]. Этим обусловлена высокая химическая активность УДН, приводящая к их энергичному взаимодействию с компонентами среды, в которой формируются частицы.

На основании результатов экспериментальных исследований и их теоретического обобщения развиты представления о физико-химических процессах формирования ПКМ, наполненных УДН, включающие новые закономерности влияния поляризационного заряда, фазового состава, электронодонорных свойств наполнителей на структуру и служебные характеристики композитов. Показано, что УДН изменяют механизм кристаллизации полимеров благодаря наличию на частицах поляризационного заряда, в поле которого происходит поляризация и структурирование связующего. Кинетика кристаллизации и преобразование надмолекулярной структуры обусловлены формированием межфазных слоев на границе полимер-УДН [3]. В отличие от известных материалов, содержащих

УД-I-15

традиционные наполнители типа кокса и дисульфида молибдена, структура ПКМ с УДН характеризуется как более совершенная, мелкосферолитная, с высокой плотностью упаковки структурных элементов. Это приводит к существенному повышению износостойкости композитов при сохранении присущих исследованным полимерам прочности, эластичности и химической стойкости.

В табл. 1 приведены основные физико-механические и триботехнические характеристики разработанных материалов на основе ПТФЭ. Сравнение их со свойствами исходного ПТФЭ и выпускаемых промышленностью композитов на его основе показывает, что практически при одинаковой прочности и эластичности разработанные ПКМ имеют в сотни раз повышенную износостойкость. Это обеспечивает возможность создания надежных и долговечных морозостойких уплотнений с высокой степенью герметичности, перспективных для широкого применения в условиях Севера.

Таблица 1.

Физико-механические и триботехнические характеристики модифицированного ПТФЭ

Состав	σ_p , МПа	ϵ_p , %	I, 10^{-6} кг/ч	f
ПТФЭ	20-22	300-320	70-75	0,04
ПТФЭ+кокс	16-18	290-300	12-16	0,15-0,30
ПТФЭ+MoS ₂	18-20	160-180	40-45	0,20-0,30
ПТФЭ+CoAl ₂ O ₄ , (2-3,5 мас. %)	19-25	330-400	0,2-2,6	0,15-0,18
ПТФЭ + Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃ -AlN (2-5 мас. %)	18-25	275-330	0,8-8,0	0,17-0,19
ПТФЭ + Si ₃ N ₄ -Y ₂ O ₃ -YN (2-5 мас. %)	19-24	260-310	0,4-3,6	0,16-0,18
ПТФЭ + Si ₃ N ₄ -B ₂ O ₃ -BN (2-5 мас. %)	16-18	200-250	0,4-2,6	0,16-0,18
ПТФЭ +2MgO-2Al ₂ O ₃ -5SiO ₂ (1-2 мас. %).	22-23	310-320	6,0-6,4	0,18-0,19
ПТФЭ + Cr ₂ O ₃ (2 мас. %).	22-24	320-330	1,8-2,8	0,20-0,22
ПТФЭ + ZrO ₂ (2 мас. %)	22-24	300-320	2,8-3,2	0,18-0,20

σ_p - предел прочности при растяжении; ϵ_p - относительное удлинение при разрыве; I - скорость массового изнашивания; f - коэффициент трения.

Среди полимерных материалов, создаваемых на основе полиолефинов, выделяется СВМПЭ, обладающий ценными техническими свойствами, что позволяет использовать его в различных отраслях промышленности для изделий специального назначения. Использование в качестве полимерной матрицы и модифицирование СВМПЭ отечественного производства и фирмы "Hoechst" марок Hostalen GUR-412 и Hostalen GUR-415 ультрадисперсными керамиками позволило получить материалы с более высокими деформационно-прочностными характеристиками (на 20-40 %) и износостойкостью (в 1,5-2,5 раза) по сравнению с исходным полимером (табл. 2).

Физико-механические и триботехнические характеристики
модифицированного СВМПЭ

Состав	σ_p , МПа	ϵ_p , %	I , 10^{-6} кг/ч	f
СВМПЭ	34,0	320	0,14	0,15
СВМПЭ + Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃ -AlN (2 мас. %)	30,5	325	0,06	0,19
СВМПЭ + Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃ -AlN (5 мас. %)	30,5	300	0,05	0,20
СВМПЭ + AlN (2 мас. %)	34,5	320	0,01	-
СВМПЭ + MoS ₂ (2 мас. %)	28,0	290	0,62	0,25
СВМПЭ + MoS ₂ (5 мас. %)	26,5	270	0,81	0,30

σ_p - предел прочности при растяжении; ϵ_p - относительное удлинение при разрыве;
 I - скорость массового изнашивания; f - коэффициент трения.

Следует отметить, что, наряду с однозначно установленным качественным фактором - существенным влиянием УДН на структуру композиций на основе ПТФЭ и СВМПЭ, степень этого влияния на каждый из полимеров различна. Если в ПТФЭ введение УДН изменяет структуру матрицы от ленточной до сферлитной и снижает степень кристалличности в 2 раза, то в ПКМ на основе СВМПЭ происходит изменение структуры в рамках сферолитной с уменьшением степени кристалличности на 10-15 %. Именно этим можно объяснить как общую качественную тенденцию к повышению износостойкости композиций, наполненных УДН, так и количественное отличие в степени снижения износа материалов на основе ПТФЭ (в 90 раз) и СВМПЭ (в 2-3 раза).

Разработанные уплотнительные материалы характеризуются стабильными и низкими значениями коэффициента трения и интенсивности изнашивания, повышенными деформационно-прочностными показателями, обеспечивающими жесткость сопряжений и высокую несущую способность. Таким образом, замена штатных уплотнений на разработанные полимерные композиты приведет к повышению ресурса узлов трения автомобильной техники за счет улучшения технических характеристик уплотнений (повышения износостойкости, прочности и эластичности), снижению стоимости уплотнений за счет импортозамещения, снижению затрат на эксплуатацию и ремонт оборудования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ «р2003_арктика_а» (грант № 03-03-96019).

Литература

1. Зубов В.И. Некоторые размерные эффекты и свойства ультрадисперсных систем // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева. – 1991. – Т.36, № 2. – С. 133-137.
2. О неоднородности физических характеристик ультрадисперсных частиц / И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, В.Н. Лаповок и др. // ДАН СССР. – 1980. – Т.251, № 1. – С. 79-81.
3. Демидова Ю.В., Тюнина Э.Л., Виноградов А.В., Андреева Н.Г. К вопросу о механизме влияния ультрадисперсных наполнителей на износостойкость наполненного ПТФЭ // Трение и износ. – 1990. – Т.11, № 4. – С.681-688.

УД-I-16

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ Ce-Zr-Y-La-M-O (M = Mn, Fe, Co) – ОСНОВНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ ОЧИСТКИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ АВТОТРАНСПОРТА

Решетникова Г.А., Иванова А.С., Плясова Л.М., Литвак Г.С., Рогов В.А.

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

E-mail: galja@ngs.ru

Изучено влияние условий получения, соотношения компонентов и природы переходного металла на формирование физико-химических свойств композиции Ce-Zr-Y-La-O, промотированной катионами Mn, Fe, Co. Оксидные композиции Ce-Zr-Y-La-M-O, осажденные при $\approx 23^\circ\text{C}$ и прокаленные при 600°C , являются однофазными и представляют собой твердый раствор со структурой флюорита, который сохраняется и после обработки при 1150°C . Для образцов, осажденных при 70°C и прокаленных при 1150°C , наблюдается формирование двух фаз – кубической и тетрагональной, за исключением марганецсодержащего образца. Показано, что $S_{\text{уд}}$ образцов, осажденных при $\approx 23^\circ\text{C}$ и прокаленных при 600°C , возрастает в ряду: Ce-Zr-Y-La-O < Ce-Zr-Y-La-Mn-O \approx Ce-Zr-Y-La-Co-O < Ce-Zr-Y-La-Fe-O. $S_{\text{уд}}$ образцов, осажденных при 70° , независимо от природы переходного металла составляет $\approx 110 \text{ м}^2/\text{г}$. Прокаливание образцов при 1150° сопровождается снижением $S_{\text{уд}}$ примерно на два порядка. ТПВ непромотированных образцов водородом происходит в две стадии при температурах $600\text{-}650^\circ\text{C}$ и $750\text{-}840^\circ\text{C}$. Введение переходных металлов приводит к появлению дополнительного низкотемпературного пика в интервале $150\text{-}300^\circ\text{C}$ и позволяет снизить температуры восстановления, при этом наиболее эффективной добавкой является кобальт, а наименее – марганец.

В настоящее время наиболее интенсивно исследуются так называемые трёхмаршрутные катализаторы (TWC - Pt(Pd)/Ce_{1-x}Zr_xO_{2-x}/носитель), предназначенные для одновременной утилизации CH_x, CO и NO_x, присутствующих в выхлопных газах автомобилей. Наибольшая активность этих катализаторов достигается при стехиометрическом соотношении воздух/топливо; в окислительной или восстановительной средах эффективность их понижается. Поэтому необходим новый подход к составу и синтезу катализаторов, одним из которых является модификация церийциркониевой композиции ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) и переходных металлов (ПМ) [1-3]. Среди РЗЭ наиболее подходящими для стабилизации флюоритной структуры на основе Ce-Zr-O композиции являются Y, La [1, 4]. Введение указанных катионов (Y³⁺, La³⁺) в решётку Ce_{1-x}Zr_xO_{2-x} позволяет стабилизировать кубическую структуру при низком содержании диоксида церия (30 мол. %). Наличие лантана приводит к уменьшению количества водорода, расходуемого в процессе ТПВ, тогда как введение иттрия - к его увеличению. В то же время, температура, при которой достигается максимальное восстановление, не зависит от добавки трёхвалентного катиона [1]. В свою очередь, введение ПМ в CeO₂ или в Y-Ce-Zr-O сопровождается

снижением температур восстановления указанных композиций [2, 5]. Причем в работе [6] показано, что если доля NiO, введенного в Ce-Zr-O, составляет 0,6 мас. %, то смещение пика ТПВ в сторону меньших температур (270 и 380 °С) незначительно; если же доля NiO составляет 12,4 мас. %, то наблюдается дальнейшее снижение температур восстановления до 180 и 320 °С; другими словами, наличие никеля промотирует восстановление церия.

Целью данной работы является получение стабильной однофазной композиции со структурой флюорита на основе Ce-Zr-Y-La-O системы, промотированной катионами переходных металлов (M = Mn, Fe, Co).

Экспериментальная часть. Композиции (Ce, Zr, Y, La, M)O₂ были получены путем осаждения раствора азотнокислых солей соответствующих компонентов водным раствором аммиака с последующими стадиями фильтрации, промывки, сушки и термической обработки при температурах 600 и 1150 °С в течение 2 и 12 ч., соответственно. Исключение составляли кобальтсодержащие образцы, которые осаждали водным раствором KOH (2N), т.к. кобальт образует с аммиаком растворимые аммиакаты. Осаждение проводилось при комнатной температуре и при 70 °С.

Синтезированные образцы были исследованы с помощью методов атомно-абсорбционной спектроскопии, адсорбции, термического (ТА) и рентгенофазового (РФА) анализов, термо-программируемого восстановления водородом (ТПВ).

Результаты и обсуждения. Композиции Ce-Zr-Y-La-O, осаждённые при ≈ 23 °С и прокалённые при 600 °С, являются однофазными и состоят из твёрдого раствора со структурой флюорита, параметр элементарной ячейки которого увеличивается от 5.217 до 5.268 Å с изменением Ce/Zr от 0.27 до 0.62. Введение Mn (Fe, Co) не приводит к появлению новых фаз, но параметр элементарной ячейки получаемого твердого раствора ниже по сравнению с непромотированными образцами, что можно объяснить вхождением катионов переходного металла в твердый раствор на основе Zr-Ce-La-Y-O композиции. Для композиций, осаждённых при 70 °С, однофазность сохраняется только в случае марганецсодержащего образца. Наличие Fe или Co в Ce-Zr-Y-La-O композиции способствует формированию второй фазы – тетрагональной, доля которой выше в присутствии железа.

Удельная поверхность ($S_{уд}$) не промотированных образцов, осаждённых при 20 °С и прокалённых при 600 °С, составляет 50-60 м²/г. Введение переходных металлов приводит к её увеличению в ряду: Ce-Zr-Y-La-O < Ce-Zr-Y-La-Mn-O \approx Ce-Zr-Y-La-Co-O < Ce-Zr-Y-La-Fe-O, по абсолютной величине изменяясь в интервале 80-100 м²/г. $S_{уд}$

УД-I-16

образцов, осаждённых при 70°, практически не зависит от природы переходного металла и составляет $\approx 110 \text{ м}^2/\text{г}$. Прокаливание образцов при 1150° сопровождается снижением $S_{y\theta}$ примерно на два порядка.

Восстановление образцов водородом протекает в две или три стадии в зависимости от природы переходного металла, температуры осаждения и температуры обработки. Непромотированные образцы, осаждённые при $\approx 23 \text{ °C}$, восстанавливаются в две стадии. Введение катионов переходных металлов приводит к появлению дополнительного низкотемпературного пика и к снижению температур восстановления. Наиболее легко протекает восстановление образца $\text{Ce}_{0.21}\text{Zr}_{0.59}\text{Y}_{0.09}\text{La}_{0.04}\text{Co}_{0.07}\text{O}_{1.901}$, о чем свидетельствует наличие на кривой ТПВ пиков с максимумами при 141, 428, 729°С. Введение марганца или железа также приводит к снижению температур восстановления, однако по абсолютной величине они выше, чем кобальтсодержащего образца. Так, в спектре ТПВ образца $\text{Ce}_{0.21}\text{Zr}_{0.64}\text{Y}_{0.09}\text{La}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_{1.928}$, прокаленного при 600°С, наблюдаются три пика с максимумами при 267, 549 и 738°С.

Показано, что образцы, осаждённые при 70 °С, для которых характерно наличие двух фаз, имеют более высокие температуры восстановления. Например, железосодержащий образец, осажденный при комнатной температуре, восстанавливается при более низкой (604, 648 °С) температуре по сравнению с образцом, приготовленным при 70 °С (705-710 °С).

Из проведённой работы можно сделать вывод, что осаждение образцов при комнатной температуре позволяет получить однофазную композицию с кубической структурой флюорита, в отличие от образцов, осаждённых при 70 °С. Введение катионов переходных металлов в Ce-Zr-Y-La-O систему приводит к стабилизации данной структуры, увеличению удельной поверхности и снижению температуры восстановления образцов водородом.

Литература

1. Ikryannikova L.M., Aksenov A.A., Markaryan G.L., Murav'eva G.P., Kostyuk B.G., Kharlanov A.N., Lunina E.V. //Appl. Catal., A:General: 2001, V.210, p. 225.
2. Kulyova S.P., Lunina E.V., Lunin V.V., Kostyuk B.G., Muravyova G.P., and Kharlanov A.N.// Chem. Mater, 2001, V.13, p. 1491.
3. Lunina E.V., Lunin V.V., Zhilinskaya E.A., Aboukais A., //Colloids Surf., A, 1999, V. 151, p. 435.
4. Jen H.-W., Graham G.W., Chun W., McCabe R.W., Cuif J.-P., Deutsch S.E., Touret O. //Catal. Today, 1999, V. 50, p. 309.
5. Lamonier C., Ponchel A., D'Huysser A., Jalowiecki-Duhamel L. //Catal. Today, 1999, V.50, p. 247.
6. Takeguchi T., Furukama S., Inoue M. //J. Catal., 2001, V. 202, p. 14.

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ РФЭС ОТРАВЛЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ АВТОМОБИЛЬНЫХ ВЫХЛОПНЫХ
ГАЗОВ ДИОКСИДОМ СЕРЫ**

Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Пашис А.В., Сорокин А.М., Просвирин И.П.,
Носков А.С., Бухтияров В.И.

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

E-mail: smirnov@catalysis.nsk.su

Диоксид серы, образующийся в количестве нескольких десятков ppm при работе автомобильных двигателей, является ядом для катализаторов нейтрализации выхлопных газов. В настоящей работе природа отравляющего действия SO_2 исследована на примере его взаимодействия с оксидами Al_2O_3 и CeO_2 , которые являются типичными компонентами в составе катализаторов очистки автомобильных выхлопов, и с модельными катализаторами Pt/ Al_2O_3 и Pt/ CeO_2 . Перед работой ставились задачи (i) сравнить поведение Al_2O_3 и CeO_2 в реакции с SO_2 ; (ii) выяснить, как меняется состав продуктов взаимодействия при нанесении платины на поверхность оксидов; (iii) установить, какое влияние оказывает на взаимодействие с SO_2 присутствие в реакционной среде кислорода и паров воды, входящих в состав выхлопных газов.

Исследование было выполнено методом РФЭС, который позволяет как устанавливать природу серо-содержащих продуктов, так и регистрировать изменения, происходящие в состоянии нанесенной платины и ионов металла в составе оксидов. Исследования проводились на спектрометре VG ESCA-3. Образцы оксидов были приготовлены в вакуумных условиях в виде тонких пленок толщиной от нескольких десятков до $\sim 100 \text{ \AA}$ на поверхности танталовой фольги. Для получения модельных катализаторов на пленки Al_2O_3 и CeO_2 наносили платину путем напыления металла в вакууме до субмонослойных покрытий. Взаимодействие этих четырех систем с SO_2 и смесями SO_2+O_2 , $\text{SO}_2+\text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ проводилось в камере подготовки в интервале температур 30-400°C и при давлениях отдельных компонентов: SO_2 – 2 Торр, O_2 – 2 Торр, H_2O – 4 Торр с последующим перемещением образца в камеру спектрометра для съемки спектров.

Взаимодействие Al_2O_3 и CeO_2 с SO_2 и SO_2+O_2 . Взаимодействие обоих оксидов с SO_2 при $T \leq 200^\circ\text{C}$ приводит к образованию сульфитов, характеризуемых линией S2p с энергией связи BE = 167.8 эВ, а начиная с 300°C – сульфатов (BE = 169.2 эВ). Сравнение интенсивностей линий S2p, записанных после проведения реакций с Al_2O_3 и

УД-I-17

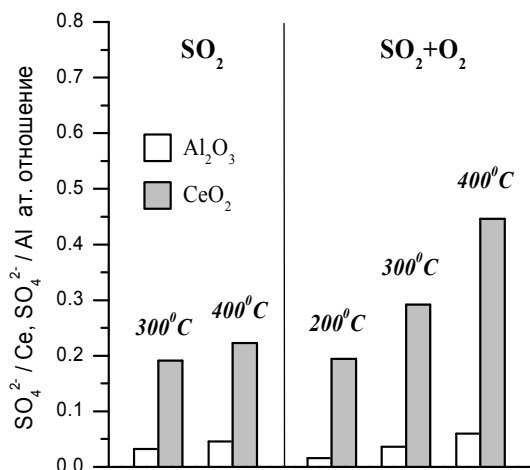
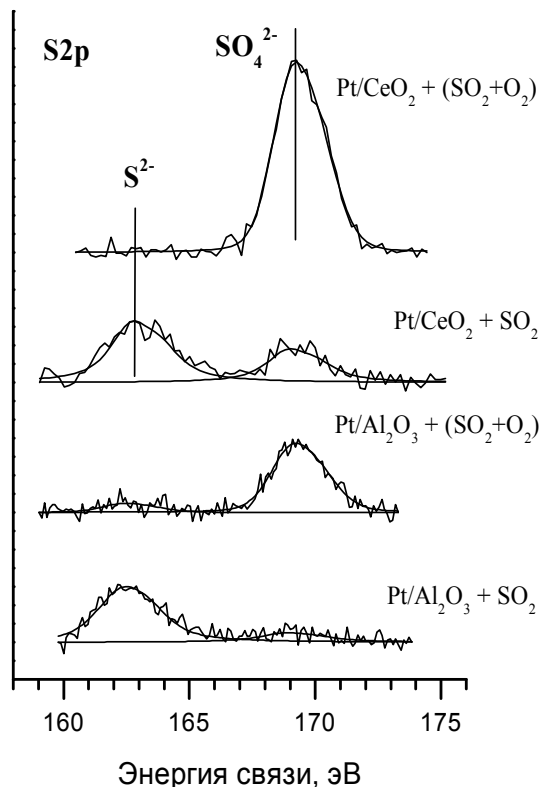


Рис. 1. Сравнение выходов сульфатов при взаимодействии SO_2 и SO_2+O_2 с Al_2O_3 и CeO_2 в зависимости от температуры

Рис. 2. Спектры в районе $S2p$ после взаимодействия SO_2 и SO_2+O_2 с Pt/Al_2O_3 и Pt/CeO_2 при $400^\circ C$.



CeO_2 показывает, что сульфатация оксида церия происходит значительно эффективнее (рис. 1). Более того, из спектров, записанных в районе $Ce3d$, следует, что сульфатация CeO_2 сопровождается восстановлением части ионов $Ce(IV)$ в $Ce(III)$. Если взаимодействие протекает в присутствии кислорода, то на обоих оксидах образование сульфитов подавляется, в то время как выход сульфатов возрастает, что особенно характерно для CeO_2 .

Взаимодействие Pt/Al_2O_3 и Pt/CeO_2 с SO_2 и SO_2+O_2 . При взаимодействии Pt/Al_2O_3 и Pt/CeO_2 с SO_2 наряду с сульфитами и сульфатами на поверхности оксидного носителя наблюдается образование сульфида на поверхности платиновых частиц, который характеризуется линией $S2p$ с $BE = 162.2$ эВ. Сульфид становится основным продуктом, если взаимодействие протекает при $T \geq 200^\circ C$ (Рис. 2). Когда взаимодействие с Pt/Al_2O_3 происходит в присутствии кислорода, сульфид платины и сульфат алюминия образуются в сопоставимых количествах при $T \leq 200^\circ C$, но, начиная с $300^\circ C$, преобладающим продуктом становится сульфат. При взаимодействии Pt/CeO_2 с SO_2 во всем интервале температур в значительных количествах образуется сульфат церия, а в присутствии кислорода сульфат церия становится основным продуктом. Наблюдаемое различие у рассматриваемых оксидных носителей можно

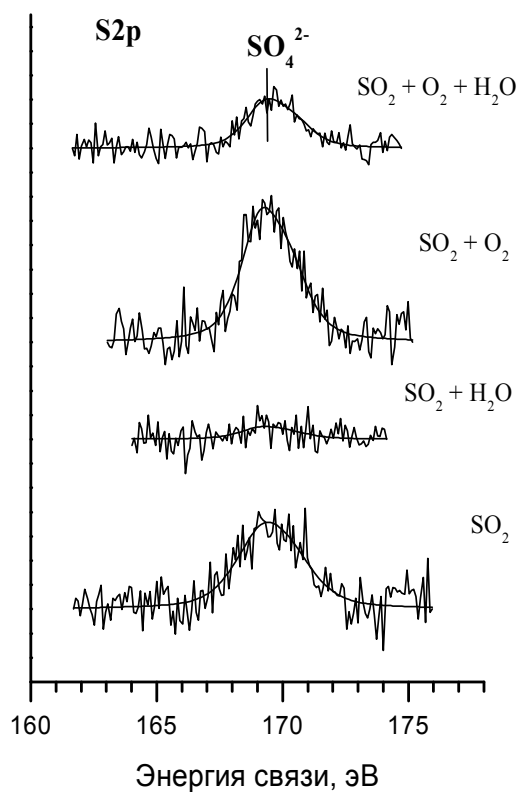


Рис. 3. Спектры в районе $S2p$ после взаимодействия различных SO_2 -содержащих сред с Al_2O_3 при $400\text{ }^\circ\text{C}$.

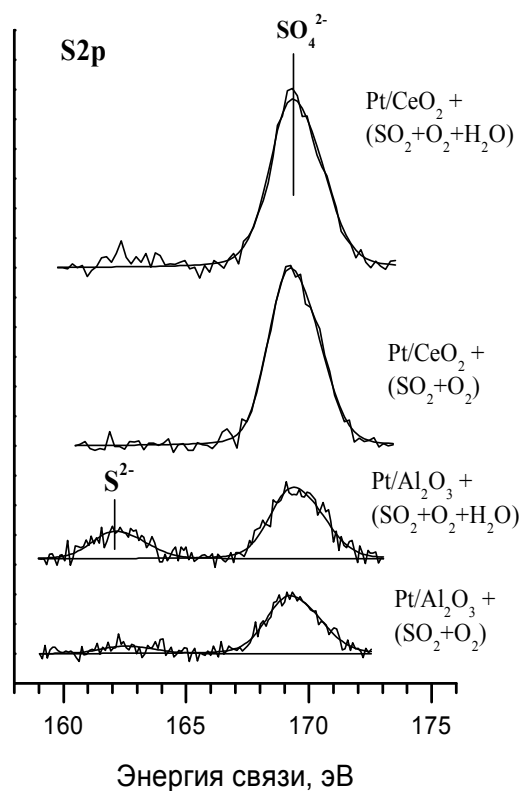


Рис. 4. $S2p$ фотоэлектронные спектры, показывающие влияние паров воды на взаимодействие SO_2+O_2 с Pt/Al_2O_3 и Pt/CeO_2 при $400\text{ }^\circ\text{C}$.

объяснить сравнительно легким переносом кислорода из решетки CeO_2 на поверхность платиновых частиц, где кислород вступает в реакцию окисления S^{2-} . Ранее подобный перенос кислорода был продемонстрирован для системы $Pd/Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$ [1].

Сравнение результатов взаимодействия чистых оксидов и оксидов с нанесенной платиной с SO_2+O_2 показывает, что в последнем случае процесс сульфатации оксидного носителя идет более эффективно, по-видимому, благодаря способности платины к активации молекул кислорода, что необходимо для окисления SO_2 , адсорбированного на поверхности оксидов в виде сульфит-ионов.

Влияние паров воды на образование сульфатов и сульфидов. Введение в реакционную смесь паров воды приводит к снижению эффективности образования сульфатов на поверхности оксидов, что особенно отчетливо проявляется для Al_2O_3 , для которого подавление сульфатации парами воды наблюдается даже в присутствии кислорода (рис. 3). По-видимому, имеет место конкуренция между образованием поверхностного сульфата и гидроксида. С другой стороны, при добавлении паров воды к реакционной смеси, взаимодействующей с Pt/Al_2O_3 , происходит стабилизация

УД-I-17

сульфида на поверхности платины (рис.4). Когда в аналогичных условиях проводится взаимодействие с Pt/CeO₂, стабилизации сульфида платины практически не наблюдается (рис. 4).

Природа отравляющего действия SO₂. Отравляющее действие SO₂ на катализаторы нейтрализации выхлопных автомобильных газов может происходить вследствие либо сульфатации оксидного носителя, либо за счет образование сульфида на поверхности нанесенных частиц платинового металла.

В настоящей работе показано, что сульфатации при взаимодействии с SO₂ подвергаются оба исследованных оксида – Al₂O₃ и CeO₂. Сульфатация протекает более эффективно при повышенных температурах и в присутствии кислорода. Процессу сульфатации способствует также активация кислорода на нанесенных частицах платины. Процесс сульфатации носителя обычно сопровождается увеличением его объема и, как следствие, может приводить к «зарастанию» частиц нанесенного активного компонента сульфатом. Кроме того, оксидные компоненты катализатора на основе CeO₂ при взаимодействии с SO₂ восстанавливаются с образованием устойчивого сульфата Ce(III) и в результате этого теряют функцию кислородного буфера, которая обеспечивает устойчивую работу катализатора в контакте с реакционной средой с переменной окислительно-восстановительной способностью [2]. В присутствии паров воды эффективность сульфатации снижается и, что особенно важно, это происходит даже в присутствии кислорода в реакционной смеси. Эффект подавления сульфатации парами воды особенно заметен в случае оксида алюминия.

Образование сульфида на поверхности платины протекает более эффективно при повышенных температурах и в восстановительной среде. В присутствии кислорода сульфидирование подавляется. Однако, пары воды оказывают стабилизирующее действие на сульфид, что проявляется в реакциях с Pt/Al₂O₃. На частицах платины, нанесенных на CeO₂, накопления сульфида в этих условиях практически не происходит.

Литература

- 1 M.Yu. Smirnov, G.W. Graham. *Catal. Lett.* 72 (2001) 39.
- 2 M. Boaro, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, M. Graziani. *Top. Catal.* 16/17 (2001) 299.

УД-I-18

**ЯЧЕЙСТО-КАРКАСНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НОСИТЕЛИ КАТАЛИЗАТОРОВ
ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАТОРОВ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ТРАНСПОРТНЫХ
СРЕДСТВ**

Вишняков А.В., Сощин Н.П.¹, Чащин В.А.

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

¹*ФГУП «НИИ Платан», Фрязино, Московская обл.*

E-mail: avish@muctr.edu.ru

В последние годы широкое практическое применение нашли каталитические реакторы с каркасными носителями катализаторов и среди них: регулярные каналные керамические структуры, рулонные металлические, а также пенокерамические, пенометаллические и металло-волоконные носители [1].

Одним из самых известных примеров использования каркасных материалов является выпускаемая фирмой Corning кордиеритовая керамика с так называемой сотовой структурой, образованной системой параллельных каналов. Эти материалы широко используются, главным образом, для автомобильных нейтрализаторов газовых выбросов. Они имеют сравнительно невысокую стоимость, однако требуют специального демпфирующего уплотнения при посадке в каталитический конвертер и могут разрушаться при термо-циклировании и вибрации.

Другой разновидностью каркасных носителей являются гофрированные металлические фольги толщиной 30 - 40 мкм, скрученные в рулон определенным способом. Эти материалы значительно дороже в сравнении с «сотовыми» и требуют жесткой фиксации носителя в корпусе, чтобы предотвратить явление вибрационного флаттера, приводящего к разрушению нанесенного на поверхность фольги каталитического слоя.

Пенометаллические и пенокерамические каркасные носители имеют, в сравнении с металлическими, невысокую механическую прочность и могут использоваться, в основном, в стационарных системах.

Наконец, последним примером являются металловолоконные материалы. По своим характеристикам они близки к пенометаллическим структурам, однако в отличие от последних обладают выраженной анизотропией термо-механических характеристик, обуславливающей их необратимую деформацию при значительных тепловых нагрузках.

УД-I-18

Авторами разработан ячеисто-каркасный носитель [2], образованный дискретными проволочными элементами в виде спиралевидных объемных много- или маловитковых тел вращения, многократное соединение которых в контактных зонах приводит к получению материала с плотностью от 0,4 до 1,5 г/см³ и с полностью доступной внутренней поверхностью, геометрическая площадь которой может изменяться от 10 до 200 см²/см³. Контур витка проволочного элемента может иметь форму круга, эллипса, n-угольника с $n \geq 3$, и в том числе спирали Архимеда. Диаметр дискретного проволочного элемента в 10-100 раз превышает диаметр проволоки. Шаг спирали при этом варьируется от 1,5 до 10 диаметров проволоки, а количество витков - от 2-3 до 20. Многократное контактирование элементов приводит к созданию пространственной структуры, газо- и гидродинамическое сопротивление которой, а также прочность и геометрическая поверхность (отнесенная к единице объема), определяются формой и размерами дискретных элементов.

Структуру предлагаемого материала поясняет рис. 1.

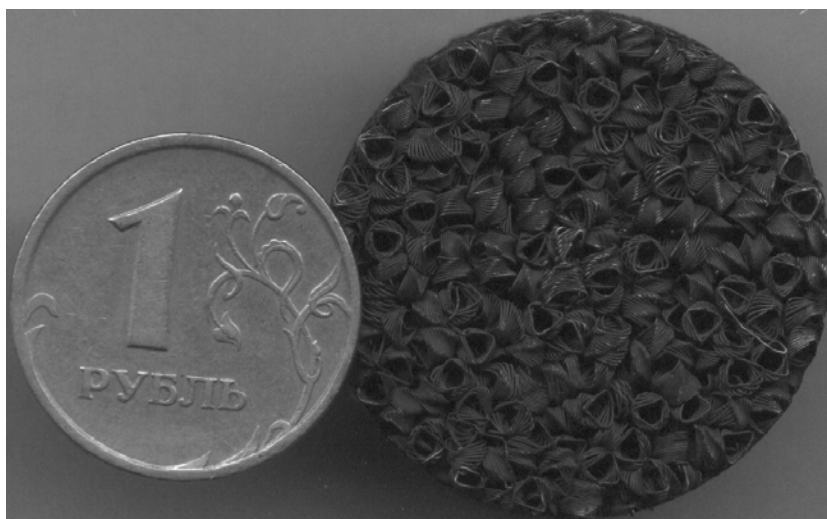


Рис. 1. Проволочный ячеисто-каркасный металлический носитель

Как видно, основным конструктивным фрагментом предлагаемого материала является спиралевидный проволочный элемент, для которого характерно малое заполнение объема каркас-образующим металлом, при этом величина свободного пространства зависит от:

- диаметра проволоки;
- формы дискретного проволочного элемента;
- геометрических размеров элемента и, в частности, от отношения условного диаметра к высоте;
- расстояния между витками (условный шаг навивки).

Разработанные ячеисто-каркасные металлические носители обладают, в сравнении с известными, следующими преимуществами:

- простотой монтажа в каталитических конвертерах с помощью фиксирующих зажимных колец;
- отсутствием необходимости использования уплотнительных материалов, подобных ткани ЗМ в случае автомобильных конвертеров;
- возможностью жесткого закрепления с корпусом любой формы;
- более высокой, в сравнении с керамическими носителями, механической прочностью;
- более развитой, в сравнении с керамическими носителями, поверхностью, выраженной как отношение поверхности к величине занимаемого объема;
- полностью открытой пористостью и низким газодинамическим сопротивлением;
- высоким коэффициентом извилистости структуры;
- возможностью изменения коэффициента извилистости посредством вариации числа витков у спирального элемента и плотности навивки;
- возможностью развития поверхности при химическом травлении носителя или нанесении керамических подслоев;
- способностью к выравниванию радиального профиля скоростей газового потока;
- высокой устойчивостью при эксплуатации в условиях резких перепадов температур;
- малым временем готовности каталитического реактора;
- сохранением эксплуатационных характеристик при аварийной деформации каталитических реакторов;
- возможностью использования носителей в теплообменных и массообменных аппаратах, а также фильтрующих элементах эксплуатируемых при повышенных температурах в агрессивных средах.

Каталитические реакторы с ячеисто-каркасными носителями были испытаны в процессах пароводяной конверсии и сжигания метана в смесях с воздухом при высоких и низких концентрациях метана, а также при дожигании оксида углерода.

Литература

1. Structured catalysts and reactors / edited by A. Cybulski, J.Moulijn.1998, Marcel Dekker
Патент РФ №2184794 (2001)

УД-I-19

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК Pt-Pd НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЛОЧНЫХ МАРГАНЕЦАЛЮМОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Яшник С.А., Кузнецов В.В., Исмагилов З.Р., Денисов С.П.¹, Данченко Н.М.¹

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

¹*Уральский Электрохимический комбинат, Новоуральск*

E-mail: yashnik@catalysis.nsk.su

Для нейтрализации отработавших газов бензиновых и дизельных двигателей от монооксида углерода, углеводородов и оксидов азота с высокой эффективностью используются нанесенные Pt- и/или Pd- и/или Rh-содержащие катализаторы на основе керамических или металлических блочных [1, 2] носителей. Большой интерес представляет разработка катализаторов с частичной или полной заменой благородных металлов на оксиды переходных металлов, которые являются дешевой альтернативой благородным металлам в качестве катализаторов глубокого окисления. Однако, оксидные катализаторы, как известно, уступают по активности в реакциях глубокого окисления углеводородов катализаторам на основе благородных металлов, особенно при низких рабочих температурах, что не позволяет полностью исключить благородные металлы из состава катализаторов нейтрализации отработанных газов дизельных двигателей, температура отработанных газов которых обычно составляет ~300-400 °С. Кроме того, в отработанных газах дизельных двигателей помимо СО (до 4000 ppm), углеводородов (до 300 ppm) и NO (до 2000 ppm) могут содержаться несгоревшее топливо и масло, вследствие дожигания которых на катализаторе возможны локальные перегревы. Последнее также осложняет использование в системах нейтрализации отработанных газов дизельных двигателей оксидных катализаторов, что обусловлено их низкой устойчивостью к спеканию при высоких температурах.

Для большинства каталитических систем, содержащих благородный металл – оксид переходного металла отмечается проявление синергетического эффекта в реакциях окисления различных углеводородов [3-6], что позволяет существенным образом повысить эффективность традиционных катализаторов глубокого окисления. Сильный синергетический эффект оксидных соединений марганца и Pt наблюдался

нами ранее для блочных марганецалюмооксидных катализаторов, модифицированных добавками Pt (1 мас. %) в реакции окисления метана [7]. Кроме того, образование высокотемпературных оксидов сложного состава, в частности, твердых растворов, шпинелей и/или гексаалюминатов (в случае модифицирования катализаторов добавками РЗЭ) обеспечивает марганецалюмооксидным катализаторам необходимые эксплуатационные характеристики: высокую удельную поверхность и термическую стабильность [8].

Настоящая работа посвящена разработке блочных марганецалюмооксидных катализаторов с низким содержанием благородных металлов (Pt, Pd) для очистки отработанных газов дизельных двигателей. В работе изучено влияние природы и содержания добавок Pt или Pd (0 и 0.1-0.15 мас. %) и режима термообработки на активность блочных марганецалюмооксидных катализаторов в модельных реакциях окисления углеводородов.

Для оптимизации состава вторичного каталитического покрытия, наносимого на блочные сотовые носители на основе кордиерита (400 cps), были синтезированы гранулированные марганецалюмооксидные катализаторы с добавками Pt или Pd (0 – 1 мас. %) на основе сферического γ -Al₂O₃ и исследованы их каталитические характеристики в модельных реакциях окисления метана и бутана. Марганецалюмооксидные катализаторы перед модифицированием добавками Pt(Pd) прокаливались при температурах 500 °С или 900 °С, для выявления эффекта термоактивации, свойственного марганецалюмооксидным катализаторам [9].

Активность блочных катализаторов в модельных реакциях окисления углеводородов исследовали при условиях, представленных в Таблице, и характеризовали степенью конверсии углеводорода при заданной температуре.

N	Реакция	Условия тестирования в проточном реакторе			
		Температура	GSHV	Состав газовой смеси	Объем катализатора
1	Окисление CH ₄	200-700 °С	1000 ч ⁻¹	1 об. % CH ₄ в воздухе ($\alpha \sim 10$)	1 см ³
2	Окисление C ₄ H ₁₀	100-600 °С	80000 ч ⁻¹	300 ppm C ₄ H ₁₀ в воздухе ($\alpha \sim 100$)	0.3 см ³

Исследование активности как гранулированных, так и блочных с вторичным покрытием Mn-Al-O- катализаторов с добавками Pt или Pd в количестве 0.5-1.0 мас. % (в расчете на покрытие), в реакции глубокого окисления метана [7] и бутана показало,

УД-I-19

что катализаторы, содержащие MnO_x и Pt или Pd, проявляют большую активность в окислении указанных углеводородов, чем однокомпонентные MnO_x -, Pt- и Pd-содержащие катализаторы (Рис. 1 и 2). Синергетический эффект, проявляющийся в значительном увеличении каталитической активности, наблюдается как в реакции окисления метана, так и в реакции окисления бутана и наиболее ярко выражен при введении добавок Pt в марганецалюмооксидные катализаторы (Рис. 1). Показано, что в обеих реакциях более сильный синергетический эффект в каталитической активности обеспечивается при введении 0.1-0.15 мас. % Pt в блочный марганецалюмооксидный катализатор (5 мас. % MnO_2 в покрытии), предварительно прокаленный при $900\text{ }^\circ\text{C}$, чем при введении Pt в катализатор, прокаленный при $500\text{ }^\circ\text{C}$.

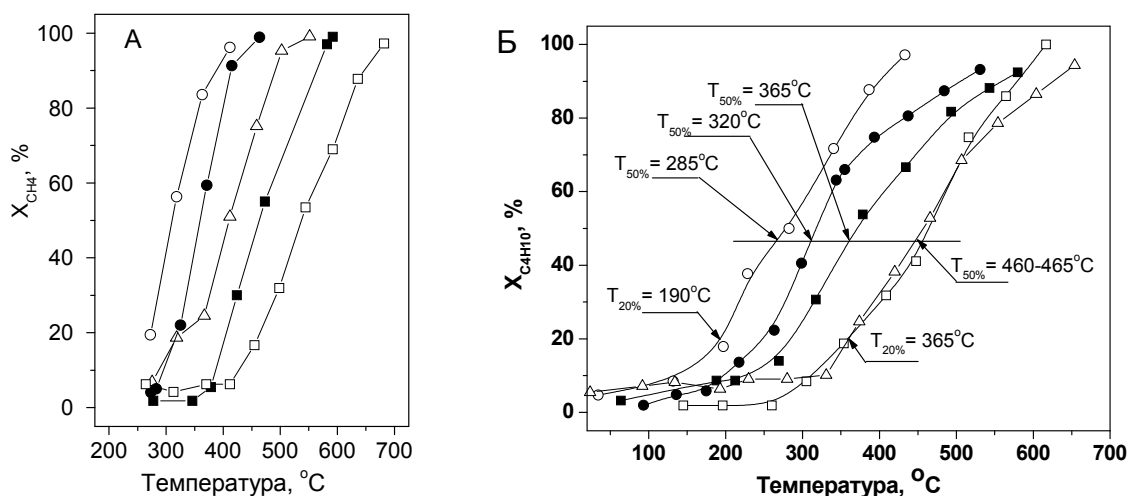


Рис. 1. Конверсия метана (А, [7]) и бутана (Б) на блочных немодифицированных (■ и □) и модифицированных 0.1 мас. % Pt (● и ○) катализаторах, содержащих во вторичном покрытии Mn-Al-O с температурой прокаливания $500\text{ }^\circ\text{C}$ (■, ●) и $900\text{ }^\circ\text{C}$ (□, ○). Для сравнения приведена активность блочного катализатора с содержанием Pt ~ 0.1 мас. % (Δ).

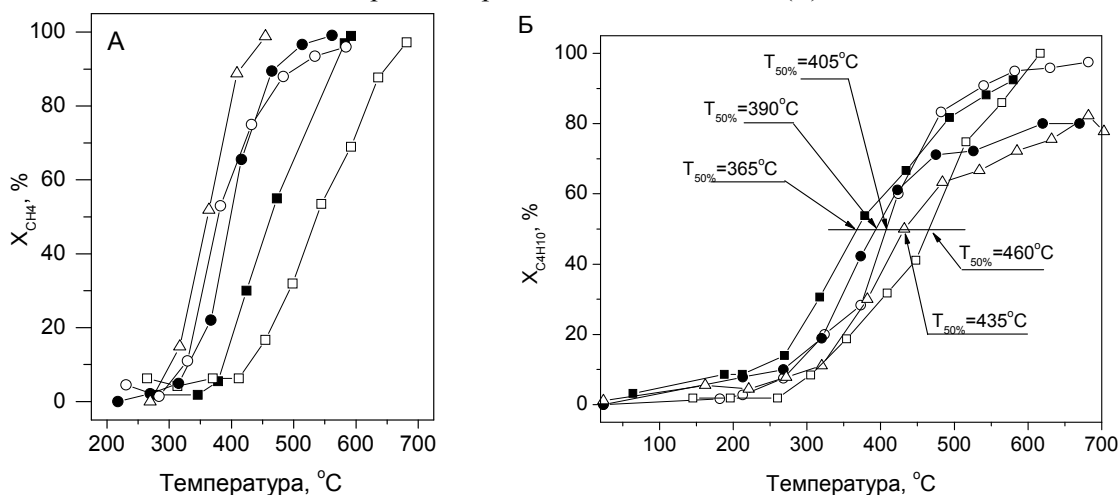


Рис. 2. Конверсия метана (А, [7]) и бутана (Б) на блочных немодифицированных (■ и □) и модифицированных 0.1 мас. % Pd (● и ○) катализаторах, содержащих во вторичном покрытии Mn-Al-O с температурой прокаливания $500\text{ }^\circ\text{C}$ (■, ●) и $900\text{ }^\circ\text{C}$ (□, ○). Для сравнения приведена активность блочного катализатора с содержанием Pd ~ 0.1 мас. % (Δ).

Изучено влияние концентрации бутана (150 – 1000 ppm) в реакционной газовой смеси на каталитическую активность немодифицированного и модифицированного 0.1-0.15 мас. % Pt блочного марганецалюмооксидного катализатора (5 мас. % MnO_2 в покрытии), прокаленного при 900 °С. Показано, что независимо от содержания бутана в реакционной газовой смеси, катализатор, модифицированный добавкой Pt, характеризуется более низкой температурой зажигания по сравнению с немодифицированным марганецалюмооксидным катализатором ($T_{20\%} \sim 190$ °С и 365 °С, соответственно, при концентрации $C_4H_{10} \sim 300$ ppm, Рис. 1).

Сильный синергетический эффект при введении добавок Pt (0.1-0.15 мас. %) в марганецалюмооксидный катализатор наблюдался также и в окислении этилена (100000 ч^{-1} , смесь по 15 ppm C_2H_4 , C_3H_8 и $HCHO$, по 50 ppm CO и NO , 15 об. % O_2 , 5 об. % H_2O , N_2 - баланс). Показано, что при температурах 300-600 °С конверсия C_2H_4 на блочном марганецалюмооксидном катализаторе (5 мас. % MnO_2 в покрытии), прокаленном до модифицирования Pt (0.1-0.15 мас. %) при 900 °С, составляла 75 – 85 %, в то время как конверсия C_2H_4 на немодифицированном катализаторе возрастала от 5 % до 70 % с ростом температуры от 300 °С до 600 °С.

Таким образом, марганецалюмооксидные катализаторы, модифицированные добавками Pt(Pd), составы которых предложены на основе синергетического эффекта Pt(Pd) в реакциях окисления метана, бутана и этилена, позволяют снизить содержание благородных металлов в каталитических системах очистки отработанных газов двигателей и повысить эффективность очистки отработанных газов.

Литература

1. Н.М. Попова. Катализаторы очистки выхлопных газов автотранспорта. - Алма-Ата: Наука, 1987. - 224с.
2. R.M. Heck, R.J. Farrauto. Catalytic air pollution control. Commercial Technology. New York, VNR, 1995, P.206.
3. J. Carno, M. Ferrandon, E. Bjornbom, S. Jaras, Appl. Catal., A 155 (1997) 265.
4. M. Ferrandon, J. Carno, S. Jaras, E. Bjornbom, Appl. Catal., A 180 (1999) 141.
5. Y.J. Mergler, J. Hoebink, B.E. Nieuwenhuys, J. Catal., 167 (1997) 305.
6. B.E. Nieuwenhuys, Adv. Catal. 44 (1999) 259.
7. S.A. Yashnik, V.V. Kuznetsov, Z.R. Ismagilov, Topics in Catal., 30/31 (2004) 293.
8. Л.Т. Цикоза, С.А. Яшник, З.Р. Исмагилов и др., Патент (РФ) № 2185238 (2002).
9. П.Г. Цырульников, В.С. Сальников, В.А. Дроздов и др., Кинетика и катализ, 32 (1991) 439.

УД-П-1
ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ИЗ
ВЫСОКОСЕРНИСТЫХ НЕФТЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ НА ЦЕОЛИТНЫХ
КАТАЛИЗАТОРАХ

Аксёнов Д.Г., Климов О.В., Ечевский Г.В.

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

E-mail: aksenov@catalysis.nsk.su

В Институте катализа СО РАН разработана новая нетрадиционная технология БИМТ (Боресковский Институт Моторные Топлива) – процесс одностадийной переработки дистиллятов с концом кипения до 360 °С, или газовых конденсатов в высокооктановые бензины, зимнее дизельное топливо и сжиженный газ C₃-C₄ [1]. Для процесса был разработан промышленный катализатор ИК-30-БИМТ на основе цеолита типа ZSM-5. Получаемый в данных условиях бензин содержит не более 35 % ароматических соединений, до 10 % n-алканов – остальное изоалканы и нафтены. Дизельное топливо, в основном, состоит из изоалканов и нафтенов, содержание n-алканов не превышает 5 %, а ароматических соединений 10 %.

Другим важным показателем, кроме содержания ароматических соединений в бензинах и дизельном топливе, является содержание серы. Технология БИМТ позволяет получать моторные топлива, соответствующие ГОСТ по содержанию серы из высокосернистых дистиллятов, не содержащих тиофен, дибензотиофен и их производные [2]. Наличие в сырье тиофена приводит к быстрой дезактивации катализатора, при этом содержание серы в получаемых продуктах не соответствует существующим ГОСТам [3].

Для решения этой проблемы в нашей лаборатории был разработан новый катализатор, сочетающий свойства катализатора ИК-30-БИМТ и катализаторов гидроочистки [4]. При применении этого катализатора в проведении процесса БИМТ с циркуляцией отходящих газообразных продуктов реакции:

1. Конверсия тиофена достигает 100 %, дибензотиофена – 97 %, при содержании в исходном сырье 3,5 % масс. и 2,5 % масс., соответственно. Полученные моторные топлива соответствуют ГОСТам по содержанию серы.

2. Происходит увеличение межрегенерационного пробега катализатора на 20-30 % по сравнению с базовым катализатором ИК-30-БИМТ при переработке малосернистого сырья.
3. Наличие компонента гидроочистки не приводит к снижению октанового числа получаемого бензина.

В докладе рассмотрено влияние концентрации Мо и Со на степень превращения тиофена и дибензотиофена, а также механизмы их превращения на активных центрах ИК-30-БИМТ и компонента гидроочистки.

Литература

1. Ечевский Г.В. – Наука и технологии в промышленности, 2002, № 2, с. 62.
2. О.В. Климов, О.В. Кихтянин, Д.Г. Аксенов, Е.Г. Коденев, Г.В. Ечевский, Г.Г. Гарифзянов, Г.Г. Гарифзянова, М.Р. Яруллин – “Получение высококачественных моторных топлив из нефтяных дистиллятов с различным концом кипения и содержанием серы с использованием цеолитного катализатора ИК-30-БИМТ” - ХТТМ принято в печать.
3. D.G. Aksenov, O.V. Klimov, O.V. Kikhtyanin and G.V. Echevsky. – “Synthesis of premium motor fuel from middle distillates with high content of thiophene and dibenzothiophene.” – 41st International Petroleum Conference, 6-8 October 2003, Bratislava, LA-01.
4. Патент РФ №2219219, 2003 г.

УД-II-2

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ N- МОНОМЕТИЛАНИЛИНА НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ АЛЮМОКАЛЬЦИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Бачурихин А.Л., Голосман Е.З.¹, Мортиков Е.С., Нечуговский А.И.¹, Мамаева И.А.¹,
Правдин А.И.¹

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

¹*Новомосковский институт азотной промышленности, Новомосковск Тульской обл.*

E-mail: Shao-kahn@yandex.ru

Российская автомобильная промышленность, почти целиком ориентированная в недалеком прошлом на использование тетраэтилсвинца (ТЭС), переживает нелегкие времена в связи с повсеместным его запрещением и неспособностью отечественного нефтеперерабатывающего комплекса полностью обеспечить потребности внутреннего автопарка РФ в антидетонационных присадках. Такая ситуация приводит к увеличению доли импорта в структуре потребления антидетонаторов, что, естественно, не может положительно сказываться как на развитии Российского нефтеперерабатывающего комплекса, так и на уровне потребительских цен на автомобильные бензины. Одним из выходов из сложившейся ситуации может стать увеличение производства N-монометиланилина – антидетонационной безольной присадки, организация производства которой не требует крупных капитальных затрат и дорогостоящих катализаторов. N-монометиланилин хорошо сочетается с большинством типов углеводородных составов, позволяя достигать при этом приемлемые значения итоговых октановых чисел.

Усилиями двух исследовательских групп на базе ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН и НИАП был разработан и реализован в полупромышленном масштабе новый экономичный способ получения N-монометиланилина на основе использования в качестве исходных продуктов анилина или нитробензола и метанола, а в качестве катализаторов – промотированных алюминатов кальция, загруженных в трубчатый реактор с неподвижным слоем каталитического контакта. Способ отличается высоким качеством получаемого целевого продукта (конверсия анилина/нитробензола выше 90 % при селективности по N-монометиланилину 90–96 %), высокой стабильностью работы и хорошими прочностными характеристиками катализаторов, в сочетании с возможностью их регенерации непосредственно в установке, а также низкой энергоемкостью и высокими экологическими показателями. Однако, главная отличительная особенность предлагаемого способа от ранее существовавших заключается в чрезвычайно высокой производительности по целевому продукту, которая в десятки раз превосходит аналогичные показатели уже реализованных в промышленном масштабе способов:

Существующие способы	Предлагаемый способ
примерно 150кг ММА с 1кг катализатора за весь срок службы (примерно 1200ч) – промышленный масштаб	примерно 500кг ММА с 1кг катализатора за примерно 100 ч работы – полу-промышленные испытания

Краткие исходные данные о технологических параметрах испытаний:

Температура – 250–315 °С

Мол. отн. PhNO₂ (PhNH₂)/CH₃OH – 1/(1,5—5)

Объем. Скор. Подачи (ОСП) сырья – 2–15ч⁻¹

Дальнейшая отработка и оптимизация процесса в полупромышленном масштабе продолжаются.

УД-П-3
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕПАРАТОВ ТРИБОХИМИИ СЕРИИ
«FENOM» и «RENOM» НА ПОВЕРХНОСТИ ТРЕНИЯ И МАСЛЯНУЮ ПЛЕНКУ

Беклемышев В.И., Летов А.Ф., Махонин И.И., Филиппов К.В.

ООО «Лаборатория Триботехнологии» НИИ Физических проблем им. Ф.В. Лукина,

Москва, Зеленоград

E-mail: info@labtribo.ru

Рассматриваются результаты трибологических и моторных испытаний синтетических, органических присадок FENOM (Феном) и RENOM (Реном) к маслам и их влияние на поверхности трения и энергоэкономические показатели двигателей. Присадки предлагается использовать для «безразборного» сервиса автотехники- повышения износостойкости и ресурса узлов и агрегатов, «лечения» и восстановления дефектов поверхностей трения, улучшения эксплуатационных показателей.

Разработка и производство препаратов химии – аддитивов (присадок) к смазочным маслам и топливам, предназначенных для обслуживания техники в разные периоды "жизненного цикла" (снижающих трение и износ, повышающих эксплуатационные показатели), является интенсивно развивающейся областью автомобильной химии и химмотологии. Ряд эффективных препаратов подобного типа серии «FENOM» и «RENOM» разработан научно-производственной компанией «Лаборатория Триботехнологии» («ЛТ»; www.labtribo.ru).

Трибологическая эффективность препаратов часто проверяется на четырехшариковой машине трения –ЧМТ (ГОСТ 9490, ASTM D-2783, 4172). Однако, ЧМТ не позволяет оценить состояние граничной масляной пленки в ходе испытаний.

«ЛТ» совместно с ИМАШ РАН исследована трибологическая эффективность присадок FENOM к смазочному маслу на машине трения с использованием цилиндрических образцов из стали 40X (с твердостью HRC 50) с наружным диаметром 100 мм и чистотой поверхности, соответствующей 7-му классу. Подобная модель контакта образцов наиболее близка к механизму трения и изнашивания поверхностей для таких реальных сопряжений, как подшипники скольжения, зацепления Новикова и др. Для оценки состояния масляной пленки в контакте образцов машина трения была оснащена электронной аппаратурой регистрации процента неметаллического (масляного) контактирования в пределах номинальной площади контакта. В ходе испытаний на контакт образцов подавалось синусоидальное напряжение частотой 10 кГц и амплитудой 15 мV.

УД-II-3

В ходе испытаний определялись следующие параметры: коэффициент трения скольжения (**f**), процент неметаллического (масляного) контакта в пределах номинальной площадки (**α**), противозадирная стойкость контакта поверхностей (по нормальной максимальной нагрузке на контакте **Q_k** , приводящей к заеданию) и интенсивность изнашивания **I** (по отношению линейного износа – по профилограмме неподвижного образца к пути трения).

В качестве объектов были выбраны следующие препараты FENOM: № 1- Рекондционер для двигателей автомобилей с большим пробегом Fenom Old Char (состав: синтетическая полимолекулярная основа, наноразмерные комплексы органосорбента), № 2- Жидкокристаллический усилитель смазывающих свойств моторного масла Oil Crystal (состав: синтетические термостойкие компоненты, синтетический носитель), № 3- Синергическая добавка к моторному маслу Fenom Fun To Drive (состав: термостабильные полиалкилбензолы, сложные полиэфиры, органофильный комплекс Plamatrix), а также (в качестве базы) индустриальное масло И-20. Указанные присадки вводили в масло И-20 в количестве, соответственно, 6 %, 9 % и 9 % объемных.

Испытания проводили в режиме ступенчатого нагружения пары трения нагрузкой в 24,5; 75,5; 124,5 Н и т. д. при подаче в контакт чистого масла или масла с присадкой с длительностью работы на каждой ступени до 15 минут. В этих условиях все три присадки показали высокие противозадирные свойства. Если предельная несущая нагрузка смазанного контакта для масла И-20 составила 74,5 Н, а нагрузка заедания 124,5 Н, то для масла с присадками № 2 и № 3 эти показатели составили 124,5 и 174,5 Н, а для присадки № 1 – 224,5 и 299,5 Н, соответственно. Сравнение интенсивности изнашивания (**I**) при нагрузках до 300 Н в испытаниях чистого масла и масла с присадкой № 1 показало увеличение противоизносной стойкости на один-два порядка.

Из двух параметров, **f** и **α** , характеризующих условия работы зоны трения образцов, наиболее информативным оказался параметр **α** . При введении присадок наблюдалось снижение коэффициента трения, однако, это снижение в большой степени зависело от условий приработки поверхностей трения. В то же время введение присадок во всех случаях приводило к существенному повышению прочности масляной пленки. Так, если для чистого масла при **$Q_k = 74,5$** Н параметр **α** составил 30-50 %, то в присутствии присадок № 2 и № 3 при нагрузке 124,5 Н процент масляного

УД-II-3

контакта составил 70-82 %. Чуть ниже значения α наблюдались для присадки № 1. Однако она обеспечивала долю масляного контакта не ниже 50 % вплоть до нагрузок 199,5 Н, а до 299,5 Н этот параметр находился в пределах 30-40 %.

Таким образом, исследованные присадки можно рассматривать как противозадирные и противоизносные. Известно, что заедание поверхностей не наступает, если скорость их изнашивания не превосходит скорости восстановления на них защитных (окисных, модифицированных и т. д.) пленок. По-видимому, наблюдаемые при введении присадок положительные эффекты связаны с образованием на поверхностях трения хемосорбционных пленок и химически модифицированных слоев, что согласуется с увеличением доли масляного контакта (несущей способности смазки) и повышением износостойкости (даже при больших нагрузках и граничных режимах трения).

Компанией «Лаборатория триботехнологии» с целью исследования влияния ремонтно-восстановительной (маслорастворимой, металлоорганической) присадки Renom Transmission (состав: полиалкиларены, соединения поливалентных металлов, промоторы восстановления металлов и др.) на микроструктуру поверхностей трения, проведены сравнительные трибологические испытания на ЧМТ (ГОСТ9490, ASTM D-2783, 4172) по методике «предварительного отпечатка» двух образцов смазочных композиций трансмиссионного масла «ГНК-Транс-Ойл. Гипоид» SAE 85W90 API GL5 и указанного масла с присадкой Renom Transmission в концентрации 5,5 % объемных. По результатам исследований установлено:

1. Поверхности трения стальных шариков при увеличении в 1000 раз после испытаний в среде стандартного масла имели области схватывания с возникновением участков задира. Темные участки поверхности - поражения микрокоррозией. Это указывает на недостаточные антифрикционные, противоизносные и антикоррозионные свойства используемого стандартного масла на данных режимах испытания.

2. Поверхности трения стальных шариков (Сталь ШХ15) при увеличении в 1000 раз после испытаний в среде стандартного масла с присадкой имеют вид пластифицированных поверхностей с перераспределением металла. На участках, где ранее возникал задир, такие дефекты практически отсутствуют. Просматриваются лишь незначительные задиры, имевшие изначально глубокие дефекты поверхности металла. Применение присадки позволило исключить появление коррозии.

Известно, что антифрикционные и противоизносные свойства смазочных композиций с металлоплакирующими присадками обусловлены образованием защитных пленок, характерных для «эффекта безызносности». Для подтверждения эффекта образования защитных металлических пленок (содержащих медь) при использовании присадки Renom Transmission проведена сравнительная ОЖЕ-спектроскопия пятен износа шариков после испытаний на четырехшариковой машине трения - ЧМТ. В энергетических спектрах образцов после их испытаний в среде трансмиссионного масла с присадкой Renom Transmission наблюдались ОЖЕ-спектры меди (отображаются на кривой $dN(E)/dE-E$ двумя энергетическими всплесками), что свидетельствует о наличии эффекта образования защитных пленок, содержащих медь.

Компанией «ЛТ» были получены положительные результаты при стендовых, моторных испытаниях подобной металлоорганической присадки Renom Engine к моторному маслу, и применением препаратов серии «FENOM» (кондиционеры металла и др.) - повышение износостойкости деталей, снижение механических потерь и повышение энерго-экономических показателей двигателей и трансмиссий.

В настоящее время препараты серии «FENOM» и «RENOM» широко применяются для обслуживания двигателей и трансмиссий автомобильной техники (обкатка / приработка, штатная эксплуатация).

Литература

1. В.И. Беклемышев, В.И. Балабанов, И.И. Махонин, К.В. Филиппов. Повышение трибологической надежности техники применением ресурсосберегающих продуктов FENOM, OLD SHAP, GREEN RUN, RENOM // Тезисы докладов научно-практической конференции с международным участием «Триботех-2003». Москва, 2003 г. С. 17.
2. В.И. Беклемышев, И.И. Махонин, В.И. Балабанов, К.В. Филиппов. Ресурсоэнергосберегающие технологии и продукты для автотранспортной техники // Сборник докладов международного конгресса «Механика и трибология транспортных систем-2003». Ростов-на-Дону, 2003 г. С.79.
3. От «рождения» до «старости». Новейшие технологии для обслуживания автомобиля // Журнал «Масла и автохимия». С-Петербург : Концерн «Нива», 2003 г. № 2 (10). С. 25-26.
4. В.И. Балабанов. Безразборное восстановление трущихся соединений автомобиля. Методы и средства.- М.: ООО «Издательство Астрель»: ООО «Издательство АСТ», 2002 г. – 64 с.

УД-II-4
ПРЕПАРАТЫ СЕРИИ «FENOM» ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ
АВТОМОБИЛЬНЫХ ТОПЛИВ И ТЕХНИКИ

Беклемышев В.И., Летов А.Ф., Махонин И.И., Филиппов К.В.

ООО «Лаборатория Триботехнологии» НИИ Физических проблем им. Ф.В. Лукина,

Москва, Зеленоград

E-mail: info@labtribo.ru

Рассматриваются результаты испытаний и эксплуатационные характеристики препаратов серии «FENOM» топливной группы, разработанных компанией «Лаборатория Триботехнологии» (www.labtribo.ru). Препараты применяются в качестве добавок (присадок) к автомобильным бензинам и дизтопливам для профилактики и обслуживания топливных систем, камер сгорания двигателей, улучшения эксплуатационных свойств топлив. Например: депрессорная, цетаноповышающая и антидымная добавки к дизтопливу, кондиционер бензина, очистители нагара, рекондиционеры топливной системы для двигателей автомобилей с большим пробегом.

Научно-производственная компания «ЛАБОРАТОРИЯ ТРИБОТЕХНОЛОГИИ» (LT) работает в области трибологии и химмотологии. LT производит препараты серии «FENOM», в т.ч. препараты топливной группы - добавки (присадки) к автомобильным бензинам и дизтопливам для профилактики и обслуживания топливных систем, камер сгорания двигателей, улучшения эксплуатационных свойств топлив. Препараты также рекомендуется иметь в химмотологических аптечках автомобилей.

1. FENOM WAX ANTI-SETTLING (ДЕПРЕССОРНАЯ ПРИСАДКА К ДИЗТОПЛИВУ). Предназначена для улучшения эксплуатационных и низкотемпературных свойств летнего и зимнего дизтоплива. Способствует снижению предельной температуры фильтруемости (Тф) и температуры застывания (Тз), повышению стабильности топлива при низких температурах, улучшению прокачиваемости топлива и повышению надежности ТНВД двигателя. Например, при использовании присадки в составе летнего (Л-0,2-62 Гост 305-82) и зимнего (З-0,2, минус 35) топлива Тф снижается, соответственно, с -8 °С до -23 °С и с -26 °С до -41 °С, а Тз снижается, соответственно, с -15 °С до -30 °С и с -36 °С до -54 °С. Испытана в 25 ГосНИИ МО РФ, применяется при эксплуатации автотехники.

2. FENOM CETANE-NUMBER BOOSTER (ЦЕТАНОПОВЫШАЮЩАЯ ДОБАВКА К ДИЗЕЛЬНОМУ ТОПЛИВУ). Цетановое число ЦЧ дизтоплива характеризует воспламеняемость и кинетику горения топлива в дизеле. При низком ЦЧ (менее 40) продолжительность периода задержки воспламенения велика, горение происходит интенсивнее, давление в камере сгорания нарастает быстрее, что приводит к «стуку»,

повышенному износу двигателя и снижению ресурса дизеля. Европейский стандарт EN590 определяет величину цетанового числа не менее 51. Добавка повышает ЦЧ, не ухудшает противоизносных (по стандарту WS1,4) свойств дизтоплива, снижает расход топлива и токсичность отработавших газов дизеля. Добавка изготовлена на основе присадки «Миакрон-2000», имеющей допуск МВК Госстандарта России к применению в составе летних и арктических дизтоплив. Например, при использовании добавки в составе летнего (Л-0,2-62 Гост 305-82) и зимнего (З-0,2 минус 35) топлива ЦЧ увеличивается соответственно с 51 до 54 ед. и с 50 до 55 ед. Испытана в 25 ГосНИИ МО РФ, применяется при эксплуатации автотехники.

3. FENOM DIESEL SMOKE FREE (Антидымная добавка к дизельному топливу). Добавка к дизтопливу снижает дымообразование за счет выжигания сажи и продуктов химического недожога в камере сгорания до окончания сгорания основной массы топлива и начала стадии расширения рабочей смеси. Способствует снижению эмиссии дыма с отработавшими газами дизеля и уменьшению загрязнения окружающей среды канцерогенными полициклическими ароматическими углеводородами; снижению образования нагара в камере сгорания и закоксовывания поршневых колец; снижению расхода топлива; предотвращению коррозии деталей топливной аппаратуры. Снижение образования углеродистых отложений, нагара на трущихся деталях двигателя и наличие модификатора трения в составе добавки способствует снижению износа деталей в процессе эксплуатации дизеля. Испытания добавки на производственной базе «Тойота – Центр-Битца», г. Москва (в соответствии с ГОСТ 21393) показали значимое снижение дымности (выброса твердых частиц) отработавших газов автомобиля Toyota Land Cruiser на 18-40 %.

4. FENOM FUEL CONDITIONER (Кондиционер бензина). В препарате реализуется химический («ионный») механизм поляризуемости молекул топлива и продуктов горения, интенсификации и поддержания скорости горения топливно-воздушной смеси на этапе расширения газов (производства полезной работы) в двигателе. Просматривается аналогия с конденсатором, накапливающим энергию тем большую, чем выше поляризуемость диэлектрика, в нашем случае – молекул топлива и продуктов горения. «Ионный» механизм действует за счет содержащихся в препарате **ε-промоторов горения**, улучшающих эффективность горения и энергетические показатели, снижающих пиковые нагрузки и износ деталей двигателя, способствующих адаптации двигателя к бензинам с несоответствующим уровнем качества (по октановому числу, содержанию механических примесей, смолистых веществ, воды и др.).

УД-II-4

Способствует в условиях городского движения (в области относительно низких частот вращения вала двигателя и невысоких нагрузок, при которых двигатель работает 70 – 90 % времени) увеличению эффективности горения топлива, стабилизации холостого хода; снижению расхода топлива на 3 – 12 % и токсичности отработавших газов (СО на 5 – 80 %; СН на 6 – 70 %). Очищает топливную систему, препятствует образованию проводящего слоя на свечах зажигания при использовании бензина с железосодержащими антидетонационными добавками (ферроцен). Препарат прошел лабораторные исследования, моторные испытания (ГОСТ 14846-81, двигатели ВАЗ и УМПО).

5. FENOM OLD CHAP GAZOLINE / DIESEL (Рекондиционеры топливной системы для бензиновых двигателей и дизелей автомобилей с большим пробегом). Препараты комплексного действия для обслуживания топливных систем двигателей автомобилей с пробегом более 100 000 км. Способствуют очистке деталей от отложений, предохранению от коррозии и восстановлению характеристик систем питания двигателей; снижению расхода топлива и токсичности; продлению ресурса двигателей.

6. DEPOSIT REMOVER (ОЧИСТИТЕЛИ НАГАРА ДЛЯ БЕНЗИНОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ / ДИЗЕЛЕЙ). Составы для очистки камер сгорания бензиновых двигателей и дизелей от нагара и углеродистых отложений. Содержат сбалансированный комплекс катализаторов выгорания нагара и «мягких» моющих компонентов. Способствуют: удалению нагара с поршней и стенок камер сгорания, свечей зажигания, клапанов, распылителей форсунок, освобождению (потерявших подвижность) поршневых колец; устранению калильного зажигания и детонации; снижению расхода топлива и токсичности; снижению износа деталей и увеличению ресурса двигателя. Испытания нагароочищающих свойств составов проводились в ЭЛИНП лабораторными и моторными методами. Испытания показали: образование нагара уменьшилось в поршневых канавках на 30 – 90 %; на боковых поверхностях поршней на 50 – 70 % . Нагарообразование в камере сгорания дизельной установки и на днищах поршней уменьшилось почти в 2 раза. На установке НАМИ-1М контакты свечей зажигания очистились от нагара полностью, на установке ИКМ (двиг. УДІ-МІ) – на 50 %.

Все «дизельные» составы прошли испытания на дизеле 2ч8,5/11 по влиянию на параметры горения дизтоплива. Отмечено, что процесс горения улучшается, что согласуется с функциональными (служебными) свойствами препаратов.

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОДШИПНИКИ СУХОГО ТРЕНИЯ

Бузник В.М., Могнонов Д.М.¹, Корнопольцев Н.В.¹, Корнопольцев В.Н.¹, Рогов В.Е.¹

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

¹Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ

E-mail: bip@bsc.buryatia.ru

Разработана технология получения новых металлополимерных и биметаллических материалов с антифрикционным слоем из композиций на основе политетрафторэтилена и/или металлокерамической бронзы. Использование такой технологии позволяет создать широкий спектр материалов с требуемыми физико-механическими и триботехническими свойствами.

В настоящее время в машиностроении широко применяются подшипники скольжения с вкладышами, выполненными из бронзы или баббита. Такие подшипники характеризуются высокой несущей способностью и удовлетворительными триботехническими свойствами при наличии жидкой смазки. Использование таких подшипников в узлах трения, в условиях высоких и низких температур, вакууме, недопустимо, так как консистентные и жидкие смазки неработоспособны.

Нами разработан [1] новый кассетный способ получения биметаллических и металлополимерных материалов, позволяющий получать самосмазывающиеся материалы для подшипников сухого трения. Наиболее близким аналогом является материал, состоящий из медненной низкоуглеродистой стальной основы, с припеченным к ней пористым слоем из сферического порошка бронзы, поры которого заполняются пастой на основе водной суспензии фторопласта-4Д с наполнителем. Производство такого материала в виде ленты бесконечной длины освоено на Климовском машиностроительном заводе. В качестве наполнителя фторопласта используется дисульфид молибдена.

Предлагаемый способ отличается от аналога следующим:

- стальная основа может быть выполнена из низкоуглеродистой стали различной толщины с заданными геометрическими размерами;
- с целью защиты от коррозии и лучшего припекания сетки производится предварительное бронзирование стальной основы;

УД-II-5

- в качестве пористого слоя используется бронзолатунная сетка. Применение сетки позволило ликвидировать неравномерность распределения бронзового слоя на стальной основе и получить поверхность с сообщающимися каналами;
- вариации с числом слоев и размерами сетки дают возможность регулировать толщину рабочего слоя и несущую способность материала;
- в качестве антифрикционного слоя может быть использован фторопласт-4 как в чистом виде, так и с наполнителями, а также другие полимеры и металлические порошки;
- кассетный способ позволяет производить спекание антифрикционного слоя под давлением, что позволяет улучшить физико-механические свойства изделий;
- заполнение пор припеченной сетки фторопластовой композицией может осуществляться пастой на основе водной суспензии фторопласта-4Д на вальцах или впрессовыванием композиций на основе фторопласта-4;
- разработанная технология позволяет значительно упростить технологический процесс получения биметаллических материалов с достаточно высокой производительностью.

Проведенные исследования показали, что триботехнические свойства материала с антифрикционным слоем из фторопласта-4 зависят от номера (размера) бронзолатунной сетки, количества и природы наполнителя, количества слоев сетки. Сравнительные триботехнические испытания показали, что разработанный металлополимерный материал с антифрикционным слоем на основе фторопласта-4, наполненным свинцовым порошком 40 % масс, превосходит металлофторопластовую ленту Климовского завода по износу более чем в 10 раз. Коэффициент трения при нагрузке 0,1 МПа и скорости скольжения 1 м/сек по закаленной стали составляет 0,11-0,12. Высокие показатели физико-механических свойств, вероятно, связаны с отсутствием дискретности пористого слоя и хорошим сцеплением сетки с металлической матрицей.

Бронзирование стальных листов и припекание бронзолатунной сетки проводили в угольной засыпке в специальных контейнерах с плавким затвором. Спекание антифрикционного слоя проводили в кассете на воздухе при 645 ± 10 К.

Были изготовлены опытные партии втулок - подшипников скольжения из металлофторопластовых материалов для автомобильных стартеров и трамблеров. Исследования показали, что использование таких подшипников на отечественных

автомобилях по долговечности и надежности превосходят стандартные бронзографитовые в 3-4,5 раза.

Для защиты от химических реагентов и лучшей прирабатываемости спеченные пластины натирались ультрадисперсным политетрафторэтиленом (УПТФЭ) с обеих сторон.

Такая операция обеспечивает товарный вид, пластины не смачиваются водой, не слипаются и легко могут быть подвержены дальнейшей механической обработке, штамповке и калиброванию.

Биметаллический материал получали путем заполнения ячеек припеченной сетки бронзовым порошком с последующей прокаткой на вальцах. Спекание в кассете под давлением за счет медных прокладок позволило получить биметаллокерамический материал с заданной толщиной бронзового слоя.

Пропитав в вакууме бронзовый слой суспензией УПТФЭ в этиловом спирте, получили композитный материал, который может найти применение для узлов трения, работающих с жидкими смазками, в частности, для герметизирующих узлов гидронасосов, компрессоров, а также для сепараторов подшипников качения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН Пост. №79 от 06.03.03 г., № 8.17 «Фундаментальная проблема физики и химии наноразмерных систем и материалов» и Правительства РБ Пост. № 296 от 22.09.2003 г., Региональная НТП «Бурятия, Наука, Технология и инноваций» Проект «Композиционные материалы на основе фторопласта-4».

Литература

1. Корнопольцев Н.В., Рогов В.Е., Могнонов Д.М., Корнопольцев В.Н., Грешилов А.Д. Способ получения биметаллического антифрикционного материала. Патент №2212307, 2003.
2. Корнопольцев Н.В. Способ получения биметаллического металлофторопластового материала. Патент № 1418999. 1999.

УД-II-6 ИННОВАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ИЗ МАЗУТА

Ибрашева Р.Х., Нургалиев Ж.А., Накатаев М.Е., Сулейменов М.А., Матаева З.Т.

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

E-mail: r_ibrasheva @ yahoo.co.uk

Предлагается новая технологическая схема осуществления каталитического крекинга мазутов с высокой степенью их конверсии до легкого газойля. Особенностью данного процесса является ликвидация стадий предварительной подготовки крекируемого тяжелого нефтяного сырья, а также регенерации катализатора. Разработаны композиты из природных казахстанских алюмосиликатов, в низкопроцентных суспензиях которых при окислительном крекинге выход легкого газойля как для малосернистых, так и для высокосернистых мазутов составляет 85-79 мас.%. Показано, что легкий газойль крекинга малосернистого мазута по основным критериям отвечает нормативным показателям для летнего дизельного топлива, а для высокосернистого мазута – превышает их по серосодержанию. Независимо от концентрации серы в исходных мазутах, полученные керосино-газойлевые фракции по значениям цетановых чисел относятся к элитным сортам дизельного топлива.

Главной задачей углубления переработки нефти является использование в качестве сырья каталитического крекинга остаточных высококипящих фракций. При повышении температуры конца кипения вакуумных дистиллятов снижается расход нефти, а при переходе на мазут, кроме того, сокращаются капитальные и эксплуатационные затраты за счет исключения вакуумной перегонки мазута. Коксуемость мазута в 30 раз больше, чем у вакуумного газойля, а содержание металлов и расход катализатора в процессе крекинга выше, соответственно, в 340 и 14 раз, несмотря на меньшую степень превращения [1]. Большой расход катализатора делает процесс нерентабельным. Поэтому разработка дешевых и доступных катализаторов крекинга нефтяных остатков – одна из актуальных задач создания эффективной технологии данного процесса. В промышленности при каталитическом крекинге мазутов применяется дорогостоящая предварительная их очистка от вредных соединений [2]. Новая технологическая схема окислительного каталитического крекинга мазутов исключает эту стадию за счет одноразового использования композитов из природных казахстанских алюмосиликатов. Расход катализатора по этому способу составляет 2 кг на 1 тонну сырья. При его одноразовом использовании исключаются также стадии отпаривания и регенерации катализатора, что снижает энергозатраты и улучшает экологические показатели процесса.

УД-II-6

Активность композитов из казахстанских природных цеолитов и глин была исследована в процессе крекинга мазутов различных марок: товарного, М-100, Шымкентского завода органического синтеза (ШНОС) и Павлодарского нефтехимического завода (ПНХЗ). Данные по фракционному составу и содержанию серы в этих мазутах представлены в таблице 1.

Таблица 1. Фракционный состав и концентрация серы в исследованных мазутах

Фракцион- ный состав	Концентрация, мас.%							
	в мазуте ШНОС		в мазуте М-100		в товарном мазуте		в мазуте ПНХЗ	
	углево- дородов фракции	серы	углево- дородов фракции	серы	углево- дородов фракции	серы	углево- дородов фракции	серы
исходный мазут	100,0	0,5	100,0	0,7	100,0	2,1	100,0	2,7
бензин	0,6	-	0,3	-	0,5	-	0,3	-
легкий газойль	25,3	0,2	41,1	0,4	15,0	-	40,9	-
вакуумный газойль	35,9	0,6	18,4	1,3	44,8	-	20,1	-
тяжелый остаток	37,7	0,5	39,3	0,7	39,7	-	34,8	-
потери	0,5	-	0,9	-	0	-	0,9	-

Из таблицы 1 видно, что мазут ШНОС относится к малосернистым, марки М-100 – к сернистым, а мазуты товарный и ПНХЗ являются высокосернистыми. Несмотря на то, что исходные нефти предварительно подвергались отгонке светлых фракций, в полученных после нее мазутах имеются остаточные количества бензина и керосино-газойлевой фракции.

Результаты, полученные при крекинге вышеуказанных мазутов в условиях непрерывной подачи в проточный реактор 0,2 %-ных суспензий композитных катализаторов и сырья, а также одновременно микроколичеств воздуха, даны в таблице 2.

УД-II-6

Таблица 2. Выход продуктов окислительного каталитического крекинга мазутов (T= 470-480 °С, 0,2 %-ные суспензии катализаторов в мазутах, $\omega_{\text{суспензии}}=1,0 \text{ час}^{-1}$, $\omega_{\text{воздуха}}=0,15-0,20 \text{ час}^{-1}$)

Марка мазутов	Выход продуктов крекинга, мас.%					
	газ	бензин	легкий газойль	тяжелый остаток	потери	итого
ШНОС	4,9	5,0	79,1	10,5	0,5	100,0
М-100	0,8	1,1	85,7	12,7	0	100,0
Товарный	3,3	8,4	84,3	4,0	0	100,0
ПНХЗ	1,7	2,6	79,8	15,8	0,1	100,0

Из таблицы 2 следует, что основным продуктом разрабатываемого процесса является керосино-газойлевая фракция. Он является малоотходным вследствие того, что газообразные углеводороды образуются в небольших количествах, а тяжелый остаток с примесью отработанного катализатора может использоваться для изготовления дорожных покрытий. Производительность процесса достаточно высока, т.к. за один час подачи в реактор суспензии катализатора в мазуте ее объем равняется объему самого реактора.

Для выяснения степени участия в реакции крекинга остаточного легкого газойля окислительному каталитическому крекингу подвергались тяжелые остатки мазутов. Для этого исследованные мазуты перегонялись с отбором фракций, кипящих выше 350 °С, которые крекировались в тех же условиях, что и исходные мазуты (таблица 3).

Таблица 3. Выход продуктов окислительного каталитического крекинга тяжелых остатков мазутов (T= 470-480 °С, 0,2 %-ные суспензии катализаторов в тяжелых остатках мазутов, $\omega_{\text{суспензии}}=1,0 \text{ час}^{-1}$, $\omega_{\text{воздуха}}=0,15-0,20 \text{ час}^{-1}$)

Марка мазутов, из которых были получены тяжелые остатки	Выход продуктов крекинга, мас.%					
	газ	бензин	легкий газойль	тяжелый остаток	потери	итого
ШНОС	0	0	69,5	29,7	0,8	100,0
М-100	2,8	1,3	42,1	53,8	0	100,0
ПНХЗ	1,3	0,7	54,2	43,7	0,1	100,0

Из сопоставления данных таблиц 2 и 3 можно сделать заключение о том, что степень конверсии остаточного легкого газойля незначительна.

В таблице 4 представлены результаты исследования легких газойлей, полученных в результате крекинга мазута марки М-100 и ПНХЗ.

Таблица 4.

Наименование показателей	Значения показателей для легкого газойля		
	по ГОСТ 305-82 для марки Л	из мазута М-100	из мазута ПНХЗ
Цетановое число, не менее	45	56,4	49,3
Фракционный состав:			
50% перегоняется, не выше, °С	280	302	284
96% перегоняется, не выше, °С	360	360	360
Кинематическая вязкость при 20°С, мм ² /с	3,0-6,0	5,04	4,01
Температура застывания °С, не выше	-10	-12	-12
Температура помутнения °С, не выше	-5	-2	-1
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С, не ниже	40	<15	<15
Массовая доля серы, %, не более	0,20	0,16	0,62
Массовая доля меркаптановой серы, %, не более	0,01	0,01	0,02
Содержание сероводорода	отсутствие	0,0035	0,0001
Кислотность, мг КОН на 100 см ³ , не более	5,0	5,42	4,22
Испытание на медной пластине	выдерживает	не выдерживает	не выдерживает
Концентрация фактических смол, мг КОН на 100 г топлива, не более	40	26,5	25,3
Иодное число, г J ₂ на 100 г топлива	6	6,9	1,2
Коэффициент фильтруемости, не более	3	1,6	1,9
Зольность, %, не более	0,01	отсутствие	отсутствие
Коксуемость 10% остатка, %, не более	0,20	0,06	0,17
Содержание воды	отсутствие	отсутствие	отсутствие
Плотность при 20°С, кг/м ³ , не более	860	838,0	850,6

Несмотря на то, что исследованные мазуты предварительно не обессеривались, концентрация серы в легком газойле, образующемся при крекинге мазута М-100, не превышает величины, предусмотренной по ГОСТу для летнего дизельного топлива. Его цетановое число равно 56,4 и соответствует показателю для элитных сортов дизельного топлива. Легкий газойль крекинга высокосернистого мазута ПНХЗ по серосодержанию превышает нормативные значения, но также имеет высокое цетановое число. Для улучшения его качества необходимо компаундирование с фракцией прямогонного легкого газойля для получения дизельного топлива, соответствующего нормативным показателям.

Литература

1. Жданов С.П., Егорова Е.Н. Химия цеолитов, Ленинград, 1968, 158 с.
2. Левинтер М.Е., Ахметов С.А. Глубокая переработка нефти, Москва, 1992, 224 с.

УД-П-7
ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГОРЮЧЕ-СМАЗОЧНЫХ
МАТЕРИАЛОВ И АСФАЛЬТОВЫХ СВЯЗУЮЩИХ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ
СУСПЕНЗИЙ ИЗ БУРОГО УГЛЯ И НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

Игошин В.А., Петрова Л.А., Латышев В.Г.

Институт неметаллических материалов СО РАН, Якутск

E-mail: inm@ysn.ru

Рост стоимости автомобильных топлив и связующих для асфальтобетонных дорог обусловлен повышением стоимости нефти и затрат нефтеперерабатывающих производств. Термохимическая переработка дешевых бурых углей с нефтяными остатками (отходами) для получения продуктов автомобильной химии связана с системным изучением, прежде всего, физико-химических свойств твердожидких систем углеводородов и процессов их термо-, в том числе каталитических превращений. Проведенные предварительные исследования позволяют перейти от лабораторных методов и установок к созданию экспериментального оборудования и обоснованию проектных решений.

Совершенствование существующих нефтеперерабатывающих технологий и создание технологических процессов более глубокой переработки нефти, несмотря на актуальность экономической и технической проблемы получения ГСМ для автомобильного транспорта и связующего для строительства автомобильных дорог, не позволяет существенно уменьшить стоимость требуемых нефтепродуктов из-за роста издержек нефтехимического производства.

Однако в удаленных от промышленных центров районах Севера, имеющих локальные источники нефти, из-за больших затрат на транспорт нефтепродукты могут экономически выгодно производиться на месте по несложной, но эффективной технологии.

На примере углубленной переработки нефти на оригинальной мини-НПУ, производительностью 1000 т/год и энергозатратах около 50 квт, получены бензины - растворители, дизельное товарное топливо (~40 %), дистиллятные масла и битум (~30 %). Установка спроектирована ИНМ совместно с ЗАО «Пластполимер –Томск» и построена в п. Н. Бестях Республики Саха (Якутия) в 2001-2002 гг. по заказу дорожной отрасли [1, 2].

Потенциал бурых углей в целом по стране ошибочно считается достаточно малым и, как правило, не выходит за пределы водоугольного и брикетного топлива для котельных, хотя в последнее время проявляется некоторый интерес к его терморазложению в нефтяных остатках на основе переработки суспензии различной

концентрации. Для переработки твердожидкой суспензии как суррогата нефти необходимо, прежде всего, исследование физико-химических свойств на границе раздела, что обуславливается требованиями по устойчивости и текучести смеси при температурах, при которых не происходят существенные химические превращения.

Исследования устойчивости и текучести масло-угольных и мазуто-угольных суспензий с концентрацией до 50 % и выше [3] показывают необходимость модификации дисперсий бурого угля Кангаласского месторождения, масел и нефтяных остатков для получения транспортабельных суспензий и дальнейшей термохимической переработки.

С другой стороны, анализ технологии углубленной переработки нефти на НПУ-1000, теоретические и экспериментальные исследования процессов термического превращения тяжелых нефтяных остатков позволяют предложить методы переработки, например, мазута в битум и моторные топлива без сравнительно трудоемких процессов вакууммирования и окисления.

Основной наукоемкой технологии является известный процесс термического крекинга нефтяных остатков при коксовании [4], который трансформирован в эффективные методы получения нефтепродуктов с потребительской стоимостью, значительно превышающей цену сырья, перерабатываемого при сравнительно низких затратах на простом оборудовании [5].

Блок-схема технологического процесса приведена на рис. 1.

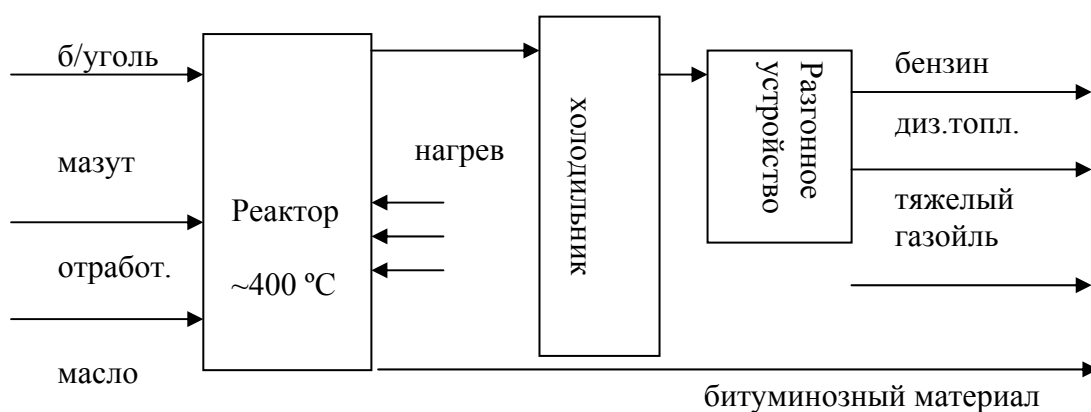


Рис.1. Блок-схема технологического процесса.

В результате исследования была изготовлена лабораторная установка, проведенные опыты на которой позволяют перейти к созданию экспериментального оборудования и технико-экономическому обоснованию проектных решений на производительность 1000 т/год и выше.

УД-П-7

Литература

1. Игошин В.А. Технологические основы комплексной переработки углей и нефтяных остатков // В сб. «Обработка дисперсных материалов и сред». - Одесса, 1999, вып. 9. 192-194 с.
2. Игошин В.А. Методы и средства для малотоннажной переработки нефти, угля и газа // В сб. «Малотоннажная переработка нефти и газа в республике Саха (Якутия)».- Якутск, 2001, 82-87 с.
3. Петрова Л.А. Возможные пути эффективной реализации топливного и материаловедческого потенциала бурых углей // В сб. «Новые технологии и проблемы инновационной политики в Республике Саха (Якутия)». - Якутск, 2004, 139-144 сс.
4. Бендеров Д.И., Походенко Н.Т., Бродз Б.И. Процесс замедленного коксования в необогреваемых камерах. –М. : Химия, 1976. 176 с.
5. Латышев В.Г. Инновационные технологии переработки нефти и мазута для малых предприятий РС(Я) // В сб. «Новые технологии и проблемы инновационной политики в Республике Саха (Якутия)». - Якутск, 2004, 135-139 сс.

**СИНТЕЗ АМИНОМЕТИЛИРОВАННЫХ ТРИАЗОЛОВ –
ЭФФЕКТИВНЫХ ПРИСАДОК К ТРАНСМИССИОННЫМ МАСЛАМ**

Кириченко Г.Н., Ибрагимов А.Г., Глазунова В.И., Кириченко В.Ю.,
Пташко О.А., Джемилев У.М.

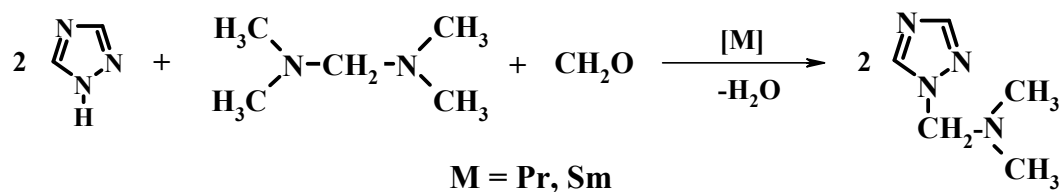
Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН, Уфа

E-mail: ink@anrb.ru

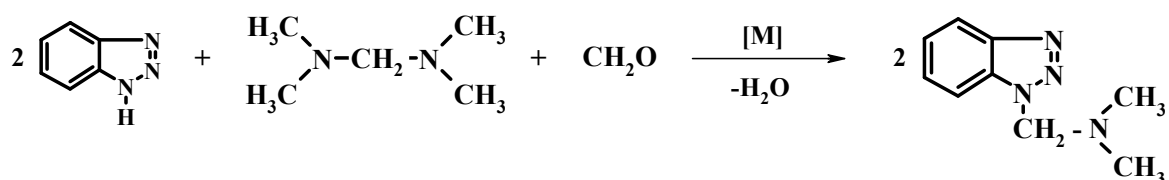
Аминометилированные триазолы являются высокоактивными катализаторами в селективном синтезе противоизносных, противозадирных и антиокислительных присадок к смазочным маслам. Кроме того, они используются в качестве пассивирующих присадок при получении трансмиссионных масел. Методы получения аминометилированных триазолов (1,2,4-триазол, бензотриазол) базируются на реакциях конденсации последних с N,N-тетраметилметиленисбисамином (бисамин) или диметиламином и формалином при повышенных температурах. При этом в первом случае в качестве побочного продукта образуется диметиламин, требующий утилизации. Во втором случае в качестве исходного реагента используется газообразный диметиламин, что значительно усложняет аппаратурное оформление процесса.

С целью разработки технологичного и лишённого указанных выше недостатков метода синтеза практически важных аминометилированных триазолов нами изучена реакция конденсации 1,2,4-триазола и бензотриазола с бисамином и формалином в присутствии комплексных катализаторов на основе редкоземельных металлов. Было установлено, что выход 1-(N,N-диметиламинометил)-1,2,4-триазола зависит как от природы катализатора и используемого растворителя, так и от температуры реакции, а также мольного соотношения между 1,2,4-триазолом и аминометилирующей смесью. Наиболее оптимальным является добавление формалина в горячую реакционную смесь, содержащую толуольно-спиртовой раствор 1,2,4-триазола, бисамина и катализатора на основе водорастворимого комплекса редкоземельных металлов. Не менее эффективным является добавление смеси N,N-тетраметилметиленисбисамина и формалина в горячий толуольно-спиртовой раствор 1,2,4-триазола и выбранного катализатора. Обязательным условием аминометилирования 1,2,4-триазола с высоким выходом является избыток бисамина относительно формальдегида, а наиболее оптимальным является отношение 1,2,4-триазол:бисамин:формальдегид=100:55:50. При температуре 90 °С за 2 часа с практически количественным выходом образуются целевые продукты по схеме:

УД-II-8



В найденных оптимальных условиях (температура 90 °С, продолжительность реакции 2 часа, растворитель толуол/*n*-бутанол=3:1 объёмн., 0.2 мол.% катализатора $[\text{Pr}(\text{NO}_3)_7] \cdot [\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2]_4$, соотношение триазол:бисамин:формальдегид=100:55:50) аминотилирование бензотриазола аминотилирующим агентом бисамин–формалин приводит к 1-(*N,N*-диметиламинометил)бензотриазолу с выходом 95 %.



Полученные результаты свидетельствуют о том, что разработанный способ синтеза аминотилированных триазолов является перспективным для практического применения, так как в условиях реакции не образуются побочные продукты и не используются газообразные исходные реагенты.

Синтезированные аминотилированные триазолы являются активными пассиваторами меди и её сплавов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект НШ-2189.2003.3)

УД-П-9

**НОВЫЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧНЫЕ СМАЗКИ
СЕРИИ «БЕЛАН» ДЛЯ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ**

Кириченко Г.Н., Ибрагимов А.Г., Глазунова В.И., Кириченко В.Ю.,
Пташко О.А., Джемилев У.М.

Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН, Уфа

E-mail: ink@anrb.ru

Совершенствование техники, рост мощностей и удельных нагрузок, повышение вследствие этого температуры в узлах трения, стремление к повышению долговечности машин и механизмов диктуют необходимость использования высококачественных смазочных масел и присадок к ним. Для повышения смазочного действия масел и понижения износа металлических поверхностей трения в условиях высоких температур и нагрузок применяют противозадирные присадки.

Рациональное сочетание соответствующих присадок и высокоочищенных минеральных и синтетических масел позволило авторам разработать и внедрить в промышленном масштабе серию технологических смазок «Белан». Они используются практически во всех отраслях обработки металлов, в том числе при холодной объемной штамповке нержавеющей, жаростойких, жаропрочных сталей и сплавов. По сравнению с известными технологическими смазками, в том числе американской «Экструдинг ойл 641», разработанные смазки серии «Белан» увеличивают нагрузку сваривания в 1,6 раза, срок службы инструмента возрастает в 2–3 раза, масла не теряют высоких характеристик при более длительной эксплуатации, их получают из доступного отечественного сырья.

В таблице приведены сравнительные характеристики технологической смазки «Белан-01» и американской смазки «Экструдинг ойл-641».

Из данных, представленных в таблице, следует, что разработанная технологическая смазка «Белан-01» значительно превосходит американский аналог, как по смазывающим свойствам, так и по безопасной эксплуатации.

УД-II-9

Наименование показателя	Белан-01	Экструдинг ойл-641
1. Внешний вид и цвет	Однородная жидкость коричневого цвета	Однородная жидкость коричневого цвета
2. Запах	Нероздражающий	Нероздражающий
3. Плотность при 20 °С, г/см ³ , в пределах	0,890–0,930	0,910–0,960
4. Вязкость кинематическая при 50 °С, мм ² /с (сСт), в пределах	22–40	25–50
5. Кислотное число, мг КОН/г, не более	10	10
6. Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	180	160
7. Содержание воды, %	следы	следы
8. Массовая доля серы, %, не менее	6	6
9. Смазывающие свойства, определяемые при температуре 20–25 °С на четырехшариковой машине:		
- нагрузка критическая (P _к), кгс, не ниже	106	85
- нагрузка сваривания (P _с), кгс, не ниже	868	531

Технологические смазки серии «Белан» и товарный знак защищены патентами Российской Федерации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект НШ-2189.2003.3)

**ПРОТИВОЗАДИРНАЯ ПРИСАДКА «ТИОЛЕН»
ДЛЯ ТРАНСМИССИОННЫХ МАСЕЛ**

Кириченко Г.Н., Ибрагимов А.Г., Глазунова В.И., Кириченко В.Ю.,
Пташко О.А., Джемилев У.М.

Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН, Уфа

E-mail: ink@anrb.ru

Для решения проблемы создания отечественной сбалансированной композиции присадок для трансмиссионных масел, взамен закупаемой по импорту Англомол-99N фирмы «Лубризол», необходима разработка эффективных отечественных противозадирных присадок, не вызывающих коррозию цветных металлов.

В докладе обсуждаются полученные авторами результаты по синтезу дитиолтионов из доступных олефинов в присутствии катализаторов на основе аминотилированных триазолов, бензотриазолов и их использованию в качестве противозадирных присадок к трансмиссионным маслам.

Взаимодействием тетрамеров бутена с элементной серой с использованием 2 % масс. катализатора при температуре 135–140 °С и продолжительности реакции 8 часов достигается 100 %-ная конверсия исходного сырья с образованием гетероциклического ядра с двумя атомами серы и тионной группой.

Для решения вопроса замены дорогостоящего импортного пакета присадок на отечественные аналоги, нами на основе синтезированных дитиолтионов и аминотилированного триазола разработан пакет присадки «Тиолен», который использован при получении трансмиссионного масла ТАД-17и. Результаты испытаний трансмиссионного масла ТАД-17и, полученного с использованием разработанного пакета присадок, приведены в таблице. Из данных таблицы следует, что синтезированные присадки обладают лучшими противозадирными и противоизносными свойствами, по сравнению с импортной присадкой «Англомол-99N».

УД-П-10**Результаты испытаний трансмиссионного масла ТАД-17и, полученного****с использованием присадок «Тиолен» и «Англомол-99 N»**

№№ пп	Наименование показателя	Норма	«Тиолен»	«Англомол-99 N»
1.	Кинематическая вязкость при 100°С, мм ² /с, не менее	16,5	19,1	17,2
2.	Индекс вязкости, не менее	93	95	95
3.	Массовая доля механических примесей, %, не более	0,015	0,008	0,010
4.	Массовая доля воды, %, не более	следы	следы	следы
5.	Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С, не ниже	200	226	201
6.	Температура застывания, °С, не выше	минус 25	минус 29	минус 28
7.	Испытание на коррозию в течение трех часов на пластинах из меди при 120°С, баллы, не более	IV	IA	IA
8.	Плотность при 20°С, г/см ³ , не более	0,905	0,899	0,880
9.	Массовая доля активных элементов, %, не менее			
	серы	1,9	2,73	2,93
	фосфора	0,1	0,16	0,16
10.	Кислотное число, мг КОН/г, не более	2,3	0,63	0,98
11.	Трибологические характеристики, определяемые на четырехшариковой машине трения:			
	Индекс задира (И _з), не менее	58	60	60
	Нагрузка сваривания (P _с), кгс, не менее	355	447	376
	Показатель износа (D _и), мм	не норм.	0,65	0,87

Разработанная противозадирная присадка под фирменным названием «Тиолен» рекомендована для получения трансмиссионных масел.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект НШ-2189.2003.3)

УД-П-11

**УНИВЕРСАЛЬНАЯ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩАЯ ЖИДКОСТЬ
«КОТЭК» ДЛЯ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ И ИХ КОНСЕРВАЦИИ**

Кириченко Г.Н., Ибрагимов А.Г., Глазунова В.И., Кириченко В.Ю.,
Пташко О.А., Джемилев У.М.

Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН, Уфа

E-mail: ink@anrb.ru

Разработанная авторами универсальная смазочно-охлаждающая жидкость (СОЖ) «Котэк» относится к эмульгируемым СОЖ типа «масло в воде». Она состоит из минерального масла, эмульгаторов и присадок, повышающих антикоррозионные свойства, биоцида для предотвращения бактериального заражения эмульсии и эффективной противозадирной присадки.

Содержание масла в эмульсии колеблется от 5 % до 20 % (об.) в зависимости от режима металлообработки. Для консервации металла СОЖ «Котэк» водой не разбавляется.

По сравнению с известной отечественной СОЖ «Сульфогал» разработанная жидкость «Котэк» обладает на 40 % лучшей ингибирующей способностью, на 20 % дешевле аналога, получают её из доступного отечественного сырья.

Показатели качества СОЖ «Котэк» представлены в таблице.

Показатели качества СОЖ «КОТЭК»

Наименование показателя	Показатели
А. Концентрат СОЖ «КОТЭК»	
1. Внешний вид	Однородная маслянистая жидкость от красно-коричневого до коричневого цвета
2. Запах	Мягкий, не раздражающий
3. Плотность при 20 °С, г/см ³ , в пределах	0,850–1,000
4. Вязкость кинематическая при 50°С, кв.мм/с (сСт), в пределах	15–40
5. Кислотное число, мг КОН/г, в пределах	15–25
6. Массовая доля воды, %, не более	5,0
7. Массовая доля связанного хлора, %, в пределах	4–12

УД-II-11

Наименование показателя	Показатели
Б. Водная эмульсия СОЖ «КОТЭК» с массовой долей 20 % на жесткой воде	
8. Внешний вид	Однородная жидкость от белого до светло-бежевого цвета
9. Стабильность эмульсии	Выдерживает
10. Водородный показатель, рН, в пределах	7,5–9,0
11. Коррозионная агрессивность эмульсии	Выдерживает
12. Пенообразующая способность (объем пены через 30 с после окончания истечения), см ³ , не более	150

В настоящее время создано опытно-промышленное производство СОЖ «Котэк». Она выпускается по ТУ 0258-003-00151791-2002 «Смазочно-охлаждающая жидкость «Котэк»» и внедрена в промышленном масштабе на ОАО «БелЗАН» г. Белебей.

Товарный знак продукции защищен свидетельством Российской Федерации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект НШ-2189.2003.3)

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С КОМПЛЕКСНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Корнопольцев В.Н., Рогов В.Е., Фарион И.А.

Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ

E-mail: bip@bsc.buryatia.ru

Установлено, что введение углеродных порошков в композиции на основе политетрафторэтилена со свинецсодержащими наполнителями позволяет не только уменьшить окисление основного наполнителя при термообработке, но и улучшить триботехнические свойства. Показано, что соотношение графита к коксу $0,7\div 1$ является оптимальным, а необходимое для защиты от окисления свинца количество коксографитовой добавки, находится в пределах 5-7 % от массы наполнителя.

Создание композиционных материалов связано не только с необходимостью улучшения целого ряда эксплуатационных свойств полимеров, но имеет экономический аспект: замена дорогостоящего полимера дешевым наполнителем с применением безотходных технологий. Так, доля наполненных фторполимеров в общем объеме их производства в настоящее время постоянно возрастает и достигло в развитых капиталистических странах 30 % [1].

При использовании физических методов модификации, таких как введение различных наполнителей, оптимальный комплекс свойств обычно определяется выбором одного-двух наполнителей и их процентным содержанием.

Известно, что практически все порошки, инертные при температуре спекания политетрафторэтилена, повышают износостойкие свойства таких композиций, однако наиболее интересными являются наполнители, которые претерпевают в зоне трения физико-химические превращения. Так, детали, содержащие порошковый свинец и двуокись свинца, хорошо работают в узлах трения при повышенных температурах и высоких скоростях скольжения. Однако, получение композиций на основе политетрафторэтилена с такими наполнителями затруднительно из-за окисления свинца и термодеструкции двуокиси свинца при спекании композиционных фторопластовых изделий, особенно при термообработке крупногабаритных деталей. При этом, деформационно-прочностные показатели материала анизотропны по объему.

Для получения качественных заготовок и изделий из таких композиций имеется достаточное количество технологических решений. Это, прежде всего, снижение температуры спекания на 20-30 °С, применение защитной или инертной атмосферы,

УД-II-12

спекание в засыпках и в расплавах и т.д. Известно, что технологическая добавка пятиокиси сурьмы используется в композициях с Pb_3O_4 , а добавка MoS_2 позволяет получать качественные изделия с PbO_2 [2].

Нами были проведены исследования по применению технологических добавок в виде технического углерода во фторопластовых композициях, содержащих свинцовый порошок и двуокись свинца. Известно [3], что реакция углерода с кислородом начинается уже при $300\text{ }^\circ\text{C}$, что позволяет надеяться на возможность защиты частиц основного наполнителя от окисления при термообработке.

Технический углерод обычно применяется в виде различных видов коксов, но в основном используется литейный кокс. В качестве наполнителя используется также и графит, но его работоспособность ограничена в режиме сухого трения. Совместное использование этих наполнителей в литературе практически не описано.

При исследовании графитопластовых материалов нами было обнаружено, что использование смеси кокса и графита (КГ) в композиции с фенолформальдегидной смолой приводит к увеличению износостойкости в 1,5-2 раза по сравнению с каждым наполнителем в отдельности. Проведенные исследования показали, что оптимальное соотношение графита к коксу определено как $0,7\div 1$. Этот эффект был проверен также для композиций на основе политетрафторэтилена со свинецсодержащими наполнителями.

Постановочные эксперименты и расчеты по методу центрального композиционного ортогонального планирования второго порядка показали, что оптимальное количество коксографитовой добавки находится в пределах 5-7% от массы вводимых свинецсодержащих наполнителей. При уменьшении этой добавки происходит более интенсивное окисление поверхностного слоя деталей, а при увеличении резко падают физико-механические свойства.

Смесь КГ получали совместным размолотом в шаровой мельнице электродного графита и каменноугольного кокса до дисперсности 30-50 мкм. Образцы изготавливались прессованием при удельном давлении 50 МПа, термообработка $620-645\text{ K}$, время выдержки 1 час на 2 мм толщины образца. Триботехнические показатели определяли на машине трения МИ-2 при трении в сухую по стали 45. Скорость скольжения $0,285\text{ м/с}$, путь трения 3 км, удельное давление $1,24\text{ МПа}$. Определение деформационно-прочностных свойств при разрыве проводили на разрывной машине Р-0,5.

Основные результаты проведенных исследований приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Свойства композиций, наполненных свинцом

Композиция, температура спекания 630-645 К	Предел текучести σ_T (МПа)	Предельное напряжение при разрыве σ_p (МПа)	Относительное удлинение ϵ_p , %	Коэффициент трения f	Линейный износ I_L (мкм)
20Pb+80Ф4	13,3	22,4	295-365	0,21	240
40Pb+60Ф4	14,5	22,6	260-280	0,19	230
60Pb+40Ф4	14,5	17,9	145-180	0,23	240
20(95Pb+5КГ)+80Ф4	15,4	22,4	320-345	0,17	170
40(95Pb+5КГ)+60Ф4	15,0	21,1	285-295	0,17	100
60(95Pb+5КГ)+40Ф4	15,6	17,8	105-130	0,18	75
20(95Pb+10КГ)+80Ф4	15,0	21,2	300-330	0,15	215
40(90Pb+10КГ)+60Ф4	14,7	21,1	210-255	0,16	125
60(90Pb+10КГ)+40Ф4	15,1	16,5	45-75	0,16	50

Таблица 2.

Свойства композиций, наполненных двуокисью свинца

Композиция, температура спекания 620-630 К	Предел текучести σ_T (МПа)	Предельное напряжение при разрыве σ_p МПа	Относительное удлинение ϵ_p , %	Коэффициент трения f	Линейный износ I_L (мкм)
60Ф4+40PbO ₂	13,5	20,2	160	0,19	230
60Ф4+40(95PbO ₂ +5КГ)	15,0	21,1	190	0,17	100
60Ф4+40(95PbO ₂ +5К)	14,6	20,3	150	0,18	110
60Ф4+40(95PbO ₂ +5Г)	14,8	20,2	130	0,18	215

Анализ полученных данных свидетельствует, что добавки КГ в композициях на основе политетрафторэтилена со свинцом и двуокисью свинца позволяют не только уменьшить окисление основного наполнителя при термообработке, но и улучшить триботехнические свойства.

Вероятно, свободный углерод, образующийся как при термообработке, так и в зоне трения создает благоприятную атмосферу для протекания трибохимических

УД-II-12

реакций в контакте композит-металл. Оптимальная концентрация свинецсодержащих наполнителей по механическим свойствам составляет 40-50 % масс.

Такие композиции перспективны для использования в биметаллических подшипниках в качестве антифрикционного слоя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН Пост. №79 от 06.03.03 г., №8.17 «Фундаментальная проблема физики и химии наноразмерных систем и материалов» и Правительства РБ Пост. №296 от 22.09.2003 г., Региональная НТП «Бурятия, Наука, Технология и инновации» Проект «Композиционные материалы на основе фторопласта-4».

Литература

1. Контактные устройства резисторов из композиционных материалов / Под ред. В.П. Горелова. - Новосибирск, 2002.- 235 с.
2. Авт. свидетельство № 770127 Антифрикционный самосмазывающий материал. 1979.
3. Реакции углерода с газами / Под ред. Е.С. Головиной. М.: ИЛ. 1963. – 360 с.

УД-П-13

**РАЗРАБОТКА НОВЫХ САМОСМАЗЫВАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ
МЕДЬ-ДИСУЛЬФИД МОЛИБДЕНА**

Первов В.С., Политов Ю.А.¹, Махонина Е.В.¹

Московский государственный университет инженерной экологии, Москва

¹*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва*

E-mail: pervov@igic.ras.ru

Разработана технология электрохимического нанесения композитных покрытий медь-дисульфид молибдена на подложки из никеля, хрома и стали 45 (предварительно покрытой никелем). Исследованы электролитические режимы нанесения в различных электролитах. Получены плотные композитные покрытия, содержащие до 50 % вес. MoS₂. В зависимости от исходного содержания диспергированного дисульфида молибдена, плотности тока и режима перемешивания состав покрытия меняется.

Ресурс автомобильных двигателей на 70-90 % определяется износом. Главными видами износа цилиндрической группы (ЦПГ) являются абразивный, изнашивание при заедании и адгезионный. Абразивное изнашивание зависит от твердости. Изнашивание при заедании связано с переносом материала с одной поверхности на другую и разрушающим воздействием образовавшихся неровностей. Разрушение происходит в менее твердом материале (задиры). Адгезионное изнашивание зависит от поверхности контакта, свойств смазки и условий смазывания (адгезионного слоя). Оно также зависит от твердости более мягкого материала в паре трения.

Большое значение для обеспечения долговечности ЦПГ имеют режим приработки, меры, исключающие образование натиров и высоких местных температур в местах фактического контакта деталей. С увеличением твердости контактирующих поверхностей интенсивность натиров увеличивается. Необходимо также иметь в виду, что время контакта данной точки поверхности поршневого кольца и стенки цилиндра различается в 30-100 раз. В зависимости от технологии обработки контактирующих поверхностей ЦПГ и, особенно, в режиме приработки это различие времен контакта может возрасти еще больше. Кроме того, режим работы ЦПГ связан с различиями условий, в которых находится пара трения поршневое кольцо - стенка цилиндра во время двойного хода. В обычном режиме коэффициент трения меняется от ~0,12 в верхней мертвой точке, до 0,005÷0,008 в нижней части, резко изменяется относительная скорость скольжения. Поэтому соотношение твердости рабочей

УД-II-13

поверхности цилиндра (гильзы) и поршневого кольца имеет принципиальное значение, и в идеальном случае должно изменяться в зависимости от режимов работы.

В режиме приработки и при критических нагрузках (перегрев двигателя) главная задача - избежать заедания и задиров и сохранить режим, в основном, адгезионного износа. Это возможно только при наличии структурных (твердых) смазок - графита, дисульфида молибдена и т.п. При этом поверхность цилиндра существенно модифицироваться не может (по технологическим и экономическим причинам, а также из-за упомянутого выше различия в условиях работы), хотя известны примеры именно такого подхода (латунирование цилиндров на АМО ЗИЛ). Поэтому самый рациональный подход - градиентное композитное покрытие колец, сочетающее смазывающие свойства поверхностного слоя и твердую подложку.

Признано, что наиболее целесообразным трибоматериалом для поверхностной модификации поршневых колец является дисульфид молибдена. Надежно установлено, что содержащие молибден и серу присадки в моторных маслах существенно снижают вероятность возникновения заедания в ЦПГ, предположительно за счет трибохимического формирования в адгезионных пленках структур, подобных структуре дисульфида молибдена. Природные антифрикционные свойства дисульфида молибдена определяются слабым вандерваальсовским взаимодействием между слоями S-Mo-S, имеющими малую поверхностную энергию. Известно, что эти свойства могут изменяться под влиянием химических и трибохимических воздействий. При высоких температурах (выше 400 °C) идет гидролиз и окисление дисульфида молибдена, что ведет к разрушению его слоистой структуры (а, следовательно, и смазывающих свойств). Возможно образование интеркалатов типа G_xMoS_2 , когда гостевая частица G (атом, молекула) внедряется между слоями S-Mo-S. Ранее мы исследовали возможность образования и использования в качестве структурной смазки интеркалатов типа Cu_xMoS_2 . Наши предварительные эксперименты показали возможность образования такого интеркалата и то, что по ряду параметров (работоспособность при трибохимических и температурных воздействиях) Cu_xMoS_2 превосходит дисульфид молибдена [1].

Важную роль играет подложка, на которую нанесен слой дисульфида молибдена. В случае подложки из мягкого металла облегчается адгезия дисульфида молибдена, в случае твердой подложки - когезия. Эффективное сочетание этих двух противоположных влияний достигается за счет нанесения на твердую подложку (хром,

вольфрам) более мягкого металла (свинец, серебро, медь). Оценка износа различных металлов, смазанных дисульфидом молибдена, показывает, что применение дисульфида молибдена на начальной стадии, в основном, снижает износ ползуна из мягкого металла (свинец, олово, медь, латунь, сталь), а когда скорость износа достигает предельной величины (установившийся темп износа), то наибольший эффект в повышении износостойкости достигается для наиболее твердой поверхности пары скольжения.

Ранее существовало и практически использовалось два метода нанесения дисульфида молибдена на подложку. Первый - широко исследуемый ведущими машиностроительными фирмами Европы и США метод магнетронного напыления. Он очень сложен, трудоемок, обладает всеми недостатками PVD - технологий и для покрытий поршневых колец пока не используется. Второй - механическое натирание - используется давно, достаточно изучен, но дает скромные результаты из-за трудности фиксации на поверхности трения (подложке) дисульфида молибдена, ограничений по размерам частиц и свойств поверхности натирания и пр.

С нашей точки зрения, новые технологические предложения, направленные на использование гальванических покрытий, формирующих композит медь - дисульфид молибдена, снимают эти недостатки. Такие покрытия толщиной 10÷50 микрон на твердом покрытии могут обеспечить: а) заполнение пор твердого хромового покрытия и снижение таким образом вероятности сильного абразивного износа в рабочем режиме; б) создание необходимых условий в режиме приработки. Предлагается получать трибопокрытия на основе композитов – интеркалатов медь-дисульфид молибдена на стальных поверхностях, а также хrome, никеле и некоторых сплавах методом электрохимического нанесения.

Для проведения этого процесса необходимы агрегативно устойчивые нанодисперсные суспензии MoS_2 в медьсодержащих электролитах. Для создания таких электролитов-суспензий использован метод монослоевого диспергирования дисульфида молибдена [2]. Не требующий высоких температур и давлений, этот метод позволяет при комнатной температуре достаточно легко получить в растворе слоистые материалы с необходимым набором параметров.

Полученные в ходе выполнения проекта монослоевые дисперсии дисульфида молибдена были применены для электрохимического нанесения композитных покрытий медь-дисульфид молибдена на различные подложки. Исследованы электролитические

УД-II-13

режимы нанесения в сернокислотных, цианидных, аммиачных и фосфатных медьсодержащих электролитах. В качестве оптимальных были выбраны сернокислотный и аммиачный электролиты. Они позволили получить плотные композитные покрытия, содержащие до 50 % вес. MoS₂. В зависимости от исходного содержания диспергированного дисульфида молибдена, плотности тока и режима перемешивания состав покрытия меняется. Особенностью аммиачных электролитов является побочный процесс окисления меди в присутствии кислорода воздуха. Таким образом, использование аммиачных электролитов требует применения защитной атмосферы.

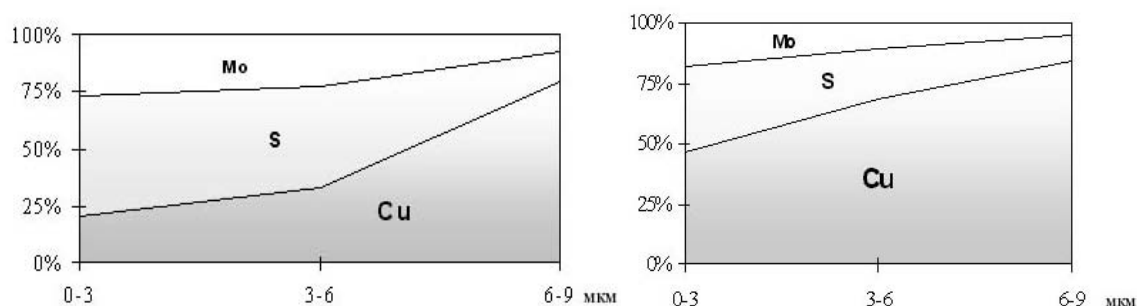


Рис. 1. и рис. 2. – градиентные покрытия, полученные в различных режимах нанесения в сернокислотном медь-содержащем электролите.

В качестве подложки испытывали никель, хром и сталь 45 (предварительно покрытую никелем). Исследованы возможности нанесения градиентных покрытий. Установлены оптимальные условия для получения таких градиентных покрытий (подслой обогащен медью, верхний слой – дисульфидом молибдена). С помощью масс-спектрометрического анализа с локальным лазерным испарением установлены основные взаимосвязи состав покрытия - режимы гальванического нанесения (плотность тока, температура, методы лиофилизации исходного дисульфида молибдена). На рисунках приведены результаты анализов градиентных покрытий толщиной 15 микрон на никелевой подложке, полученных при разных режимах нанесения.

Литература

1. Ю.А. Буслаев, В.С. Первов, А.Т. Фалькенгоф и др. Авт свид. SU 1680767 A1. Опубл. 30.09.91. Бюл. № 36.
2. A.S. Golub, I.B. Shumilova, Y.V. Zubavichus, Yu.L. Slovokhotov, Yu.N. Novikov, A.M. Marie, M. Danot. Solid State Ionics, 1999, v. 122, N 1-4, p.137-144.

УД-II-14

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ В ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗКАХ

Сваровская Н.В., Журавков С.П., Лернер М.И.

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск

E-mail: evp@mail.tomsknet.ru

Изучено влияние добавок нанопорошков металлов с размером частиц 0,09 - 0,11 мкм на свойства литиевых смазок «Литол-24» и «ЛЗ-31». Показано, что использование в подшипниках качения смазок с добавками порошков способствует значительному снижению уровня вибрации подшипников.

Снижение общего уровня вибрации подшипников является актуальной задачей, поскольку позволяет увеличить срок их эксплуатации. Один из путей решения этой задачи - использование специальных смазок. Смазки с добавками порошков металлов известны давно и применяются, в основном, для снижения износа в тяжело нагруженных узлах трения /1/. В данной работе небольшие количества нанопорошков металлов добавляли в смазки, применяемые в шарикоподшипниках качения закрытого типа, с целью снижения уровня вибрации подшипников.

Для модификации были выбраны отечественные литиевые смазки «Литол-24» и «ЛЗ-31». Обе смазки применяются в настоящее время для смазки шарикоподшипников.

В качестве модифицирующих добавок использовали нанопорошки меди, латуни и свинцово-оловянного припоя ПОС-61 производства компании «Передовые порошковые технологии», г. Томск. Нанопорошки получены методом электрического взрыва проволоки из соответствующего материала в инертной атмосфере. Нанопорошки состоят из сферических частиц со средним размером (рассчитанным по удельной поверхности, определенной методом БЭТ): медь – 99 нм, латунь – 111 нм, припой – 109 нм.

Нанопорошки вводили в готовые смазки в виде суспензии в олеиновой кислоте при соотношении УДП:олеиновая кислота 2:3. Нанопорошки диспергировали в олеиновой кислоте с помощью ультразвука. Полученную суспензию добавляли к смазке и механически перемешивали до получения однородной массы. Однородность устанавливали визуально по отсутствию в тонком слое смазки механических включений.

Оптимальное количество нанопорошка каждого металла определяли эмпирически, исходя из того, что необходимо добавлять максимальное количество, не

УД-II-14

вызывающее увеличения рабочей температуры подшипника. Эта величина варьируется от 0,3 % (масс.) до 0,5 % (масс.) в зависимости от химической природы металла.

Испытания подшипников проводили в сборочном отделении ОАО по производству подшипников «Ролтом» (г. Томск). Исследовалось влияние смазок на величину общего уровня вибрации по ускорению подшипников № 180307 и № 180205 при замере на установках КВП-3. Для расчета средней величины использовали данные по 10 подшипникам.

Как оказалось, все исследованные порошки металлов при добавлении их в смазки способствовали снижению уровня вибрации подшипников. В таблице приведены величины общего уровня вибрации подшипников № 180307 со смазкой «ЛЗ-31» с добавками нанопорошков (НП).

без смазки	«ЛЗ-31»	«ЛЗ-31» + НП меди	«ЛЗ-31» + НП латуни	«ЛЗ-31» + НП припоя
83,80 дБ	81,16 дБ	80,30 дБ	78,10 дБ	77,72 дБ

Столь же существенное снижение общего уровня вибрации наблюдалось при модифицировании смазки «Литол-24».

Снижение уровня вибрации в подшипниках № 180205 при использовании смазки «ЛЗ-31» с добавкой порошка припоя ПОС-61 составило 4-6 дБ по сравнению с исходной смазкой.

Работоспособность подшипников № 180307 определяли на испытательной станции ОАО «Ролтом» с помощью испытательной машины ВНИПП-543 при радиальной нагрузке 3303 Н и скорости вращения 4000 об/мин. Из исследованных смазок только смазка на основе «ЛЗ-31» с добавкой 0,5 % (масс.) нанопорошка латуни не обеспечивает требуемой долговечности подшипника. Это может быть связано как с более высокой скоростью окисления смазки в присутствии нанопорошка латуни по сравнению с нанопорошком меди, так и с формированием слоя латуни на поверхностях трения.

Следует отметить, что добавление даже таких относительно небольших количеств порошков металлов вызывает значительные изменения консистенции смазки. Увеличивается показатель пенетрации, снижается динамическая вязкость, особенно при низких температурах. Так, динамическая вязкость смазки «ЛЗ-31», с добавкой 0,5 % УДП меди при $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ составила 113,0 Па·с против 1800 Па·с исходной смазки.

Можно предположить, что при введении высокодисперсных порошков металлов нарушается коллоидная структура смазки. Однако, ухудшения таких показателей смазки, как температура каплепадения и коллоидная стабильность при этом не наблюдалось.

Трибологические свойства смазок (критическая нагрузка, нагрузка сваривания, индекс задира, диаметр пятна износа) при введении вышеуказанных количеств нанопорошков металлов, по данным лабораторно-испытательного центра ОАО «Пермский завод смазок и СОЖ», практически не изменяются.

Таким образом, использование пластичных смазок на основе промышленных смазок «Литол-24» и «ЛЗ-31» с добавками нанопорошков меди и припоя ПОС-61 является весьма перспективным при производстве малошумных подшипников.

Литература:

1. Кужаров А.С., Очищук Н.Ю. Свойства и применение металлоплакирующих смазок. Тематический обзор. Серия: переработка нефти. ЦНИИТЭнефтехим. 1985. 51 с.

УД-II-15

**ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТЕЙ ТРЕНИЯ ДВИГАТЕЛЯ ВНУТРЕННЕГО
СГОРАНИЯ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИМИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ
ПОРОШКАМИ**

Селютин Г.Е., Шаронов А.А.¹, Яковлев Г.М.¹, Щелканов А.С.¹, Турушев А.В.¹

Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

¹*Красноярский государственный технический университет, Красноярск*

E-mail sgend@krsk.info

Исследованы триботехнические характеристики ультрадисперсных порошков, полученных из природных минералов с различными добавками. Показано, что обработка поверхностей цилиндров двигателей внутреннего сгорания улучшает эксплуатационные и технические характеристики автомобилей.

Методы механической обработки создают в приповерхностных слоях металла множество неравновесных состояний из-за большого количества дефектов. Длительная эксплуатация узлов возможна при термодинамически устойчивых состояниях поверхностей, наиболее подверженных износу. Одним из вариантов их создания является механохимический синтез износостойких веществ на поверхностях трения. Наиболее привлекательным является метод избирательного переноса, когда новый термодинамически устойчивый слой формируется непосредственно за счет энергии трения. При этом в областях максимальной энергии трения, где следует ожидать максимального износа, будет раньше формироваться дополнительный слой, и тем самым создаются предпосылки для компенсации износа.

Известно значительное количество смазочных составов с введенными порошками, в т.ч. с нанодисперсными металлами, оксидами, полимерами, углеродсодержащие частицы детонационного синтеза и др. [1-3]. Основной задачей является создание разделительного слоя, препятствующего прямому контакту тел трения. Деформированные под действием высоких контактных давлений сдвиговых деформаций частицы могут заполнить микронеровности поверхностей трения, уменьшая тем самым величину удельного контактного давления. Пластифицирование твердофазных частиц может осуществляться без разрушения структуры [1].

Принципиально другими по характеру взаимодействия являются модификаторы трения. Попадая в зону трения, эти материалы модифицируют структуру поверхности.

При этом возможно восстановление геометрии изношенной поверхности на основе процессов саморегуляции из исходных материалов трибоузла и привнесенного тонкодисперсного природного минерала [4, 5].

В настоящем сообщении приведены результаты обработки поверхностей трения двигателей внутреннего сгорания (ДВС) ультрадисперсными порошками, полученными на основе природных минералов. Использовали гидратированные и безводные силикаты металлов $Me_x[Si_mO_l](OH)_k$, где Me – Mg, Ca, Fe, Al в соотношениях, соответствующих природному содержанию в минерале. Дополнительно по специальной методике вводили щелочные металлы. Кроме этого, в состав порошков вносили соединения олова, активный углерод, в частности, ультрадисперсный алмазографит, полученный детонационным методом [6]. Размеры частиц не превышали 30 мкм.

Эксперименты, проведенные на машине трения скольжения в паре сталь-сталь в широком диапазоне нагрузок, показали значительное уменьшение коэффициента трения в режиме высоких удельных давлений. При этом по данным рентгенофазового анализа наблюдается текстурирование поверхности трения значительно быстрее, чем при отсутствии ультрадисперсных добавок в зоне трения. Модифицированный поверхностный слой ориентирован по направлению усилия трения, содержит полости с размерами 3-8 мкм. Изменение направления движения приводит к схватыванию поверхностей.

Обработку двигателей внутреннего сгорания осуществляли по следующей методике. Порошки диспергировались в моторном масле, и через отверстия свечи зажигания (карбюраторный ДВС) или форсунки (дизельный ДВС) подавались на стенки камеры сгорания. Далее притирка осуществлялась медленным принудительным вращением коленвала. При этом затираются неровности поверхности, она приобретает матовый оттенок. Окончательная притирка осуществляется в штатном режиме работы двигателя. В подавляющем большинстве случаев наблюдается увеличение степени сжатия во всех цилиндрах. Причем увеличение компрессии наблюдается в течение 800-1200 км пробега автомобиля, разброс по цилиндрам уменьшается.

В таблице 1 приведены результаты обработки двигателя ГАЗ-52-04 г/н 04907780 на кафедре «Тракторы и автомобили» Красноярского государственного аграрного университета.

УД-II-15

Таблица 1.

N	Показатели двигателя	До обработки	После I обработки	После II обработки и 50 часов работы
1	Относительное значение максимальной приведенной мощности при $n = 2600 \text{ мин}^{-1}$	1.0	0.991	1.043
2	Относительный удельный расход топлива при $n = 2600 \text{ мин}^{-1}$	1.0	1.018	0.971
3	Относительный удельный расход топлива, минимальный при $n=1900-2000 \text{ мин}^{-1}$	1.0	0.998	0.96
4	Относительные механические потери в двигателе при $n = 1400 \text{ мин}^{-1}$, $t_m=60-65 \text{ }^\circ\text{C}$	1.0	0.835	0.747
5	Содержание СО в отработанных газах при $n = 700-715 \text{ мин}^{-1}$, %	2.0	1.8	1.2
6	Компрессия в цилиндрах при $t = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ (дроссель закрыт, $n = 265 \text{ мин}^{-1}$), кг/см^2 , I цилиндр	9.1	8.3	9.3
	II цилиндр	8.9	9.1	9.2
	III цилиндр	9.1	9.2	9.2
	IV цилиндр	8.9	9.2	9.2
	V цилиндр	8.6	8.4	8.9
	VI цилиндр	9.1	9.2	9.4
7	Относительное среднее значение компрессии	1.00	0.994	1.028

В период приработки уменьшается мощность двигателя, уменьшается степень сжатия. Однако, при этом происходит уменьшение концентрации СО в выхлопных газах. После приработки содержание СО уменьшается в 1,7 раза, поднимается и выравнивается компрессия, уменьшаются механические потери в двигателе, возрастает его мощность. Многократные проверки показали, что после обработки концентрация СО в выхлопных газах уменьшается в 1,4-5 раз. Потребление горючего уменьшается до 15 %. Уменьшается расход масла.

В таблице 2 приведены результаты работы двигателей автомобилей Белаз Мазульского рудника Ачинского глиноземного комбината, обработанного металлокерамическими составами (Белаз № 16), и контрольных.

Таблица 2

№ пп	Дата ввода в эксплуатацию	Дата замены двигателя	Пробег автомобиля до замены двигателя, км	Расход масла с 01.99 до 02.2000 г. л
16	Янв. 99 г.	В эксплуатации на 01.07.2000 г.	162 662 на 01.07.2000г.	2533
10	Янв. 99 г.	Янв. 2000 г.	105 805	3399
18	Янв. 99 г.	Апр. 2000 г.	117 374	3739
19	Янв. 99 г.	Февр. 2000 г.	108 240	3773
20	Февр. 99 г.	Март 2000 г.	117 457	2858
21	Февр. 99 г.	Февр. 2000 г.	105 834	3548
Средняя наработка ДВС без обработки			110 942	
Средний расход масла контрольных ДВС				3463

В настоящее время обрабатывается весь парк автомобилей «Белаз» Ачинского глиноземного комбината.

Аналогичные результаты получены при обработке поверхностей цилиндров ДВС тепловозов и судовых двигателей. Для тепловоза ТЭМ-2 № 2811 Красноярской железной дороги после обработки среднее увеличение компрессии составило 0.8 атм. Через 6 месяцев эксплуатации прирост компрессии составил 3.6 атм.

Литература

1. Люты М., Костюкевич Г.А., Скаскевич А.А., Струк В.А., Холодилов О.В. Методология создания смазочных материалов с наномодификаторами //Трение и износ. – 2002, № 4. С. 411-424.
2. Охлопкова А.А. Физико-химические принципы создания триботехнических материалов на основе полимеров и ультрадисперсных керамик: Дис. ... д-ра техн. Наук. – Якутск. – 2000.
3. Витязь П.А. Нанокристаллические алмазы и перспективы их использования // Наноструктурные материалы: получение и свойства. – Минск: НАНБ. –2000, С. 8-11.
4. Половинкин В.Н., Лянной В.Б., Лавров Ю.Г. Антифрикционная противозносная добавка в смазочные материалы минерального происхождения (геомодификатор трения) // Трение, износ и смазка (электр.ресурс). 1999. Т. 1. № 1. -С. 8.
5. Селютин Г.Е., Яковлев Г.М., Щелканов С.И., Шаронов А.А., Терентьев В.Ф. Применение металлоорганических и металлокерамических материалов для увеличения ресурса и восстановления поверхностей узлов трения // Наука производству. 2003. № 1. С. 35.
6. Лямкин А.И., Петров Е.А, Ершов А.П.,Сакович Г.В., Ставер А.М., Титов В.М. Получение алмазов из взрывчатых веществ// Докл. АН СССР. 1988. Т.302. №3. С.611.

УД-П-16

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ МОТОРНЫХ И РЕАКТИВНЫХ ТОПЛИВ ИЗ ПРОДУКТОВ ОЖИЖЕНИЯ САПРОПЕЛИТОВ СИБИРИ

Старцев А.Н.

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

E-mail: startsev@catalysis.nsk.su

В настоящее время нефть является основным компонентом топливно-энергетического баланса, на ее долю приходится более 40 % мировой энергетической потребности. Согласно прогнозам специалистов, в XXI веке неизбежен значительный рост мирового потребления энергии [1]. Поэтому необходимо продолжать совершенствование традиционных и развитие новых технологий переработки и использования нефти, природного газа и угля. На долю угля приходится более восьмидесяти процентов мировых ресурсов ископаемого топлива, а на нефть и газ - всего семнадцать процентов, и запасы их быстро истощаются. Поэтому со всей очевидностью назрела необходимость возврата к технологиям получения синтетического жидкого топлива (СЖТ) на основе углей, но на более высоком научном уровне и по современным технологиям, с целью создания базы получения моторного и реактивного топлива на далекую перспективу.

Сапропелиты – продукты преобразования остатков низших растительных и простейших животных организмов в условиях непроточных водоемов, характеризуются слоистым строением, содержат до 12 % водорода, выход жидких продуктов может достигать 70-80 %. В настоящее время сапропелиты остаются не вовлеченными в химическую и коксохимическую переработку, хотя большинство известных месторождений пригодны для разработки открытым способом.

В Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН совместно с Институтом химии и химической технологии СО РАН (Красноярск) и Кемеровским научным центром ведутся работы по исследованию возможностей получения моторных топлив и других ценных веществ из жидких продуктов полукоксования сапропелитов, залегающих на территории Кузбасса и Красноярского края. В докладе будут представлены результаты гидропереработки жидких продуктов полукоксования сапропелитов в атмосфере водорода и синтез-газа с использованием сульфидных катализаторов.

Работа выполнена в рамках Интеграционного проекта № 100 «Сапропелиты Сибири».

Литература

Беляев Л.С., Марченко О.В., Филиппов С.П., Энергия, 2001, № 11. С. 2-11

УД-П-17

**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛЕФИНОВОГО СЫРЬЯ
ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ ОЛИГООЛЕФИНОВЫХ МАСЕЛ
ДЛЯ АВТОМОБИЛЬНОГО ТРАНСПОРТА**

Старцева Г.П., Матковский П.Е., Чуркина В.Я., Алдошин С.М., Троицкий В.Н.,
Ханнанов Р.Г.¹, Демидов М.А.¹, Шамсутдинов В.Г.¹, Ильясов Г.Л.¹, Яруллин Р.С.²

Институт Проблем Химической Физики РАН, Черноголовка, Московская обл.

¹ООО «Татнефть-Нижнекамскнефтехим-ойл», Нижнекамск

²АО «Татнефтехиминвест-холдинг», Казань

E-mail: pet@icp.ac.ru

Институтом проблем химической физики РАН совместно с предприятием «Рафинерия Нефти Нови Сад» (Сербия) и ООО «Татнефть-Нижнекамскнефтехим-ойл» разработана и в 2003 году реализована в промышленности технология получения синтетических олигодеченовых масел (ПАОМ) разнообразного назначения.

Разработанная технология является универсальной. Исследованиями показано, что в качестве исходного сырья для получения ПАОМ можно использовать не только индивидуальные олефины от пропилена до тетрадецена, но и различные олефиновые фракции, а также олефин-содержащие отходы нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, не находящие квалифицированного применения. Низкая стоимость такого исходного сырья позволяет резко снизить себестоимость получаемых ПАОМ.

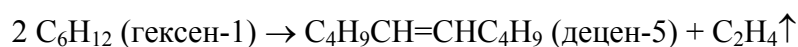
Идеальным сырьём, с точки зрения обеспечения всего комплекса физико-химических и потребительских свойств ПАОМ, является децен-1. Физико-химические свойства ПАО-2, ПАО-4 и ПАО-6, получаемых из децена-1, значительно превышают соответствующие физико-химические свойства ПАОМ, получаемых даже из ближайших гомологов децена-1, а именно, из гексена-1, октена-1 и додецена-1. Ресурсы децена-1 крайне ограничены. Вероятно, из-за этого фирма «Chevron» начала производить ПАОМ путём олигомеризации додецена-1. В России децен-1 в настоящее время производится только в Татарстане на заводе олигомеров ОАО "Нижнекамскнефтехим" в количестве около 16000 тонн в год. Это экспортная продукция. На мировых рынках стоимость децена-1 составляет 800-1200 долларов США за тонну. В результате пуска в 2003 году в эксплуатацию Нижнекамского завода

УД-II-17

синтетических масел весь производимый в России децен-1 начал перерабатываться в синтетические (в том числе и в автомобильные) моторные, трансмиссионные и другие масла. Весь ассортимент производимых на Нижнекамском заводе синтетических масел не покрывает даже 10 % возможного рыночного потребления упомянутых масел. Дальнейшему наращиванию производства синтетических олиго-олефиновых масел препятствует отсутствие подходящей сырьевой базы.

Цель настоящей работы состояла в расширении ресурсов олефинового сырья для получения синтетических олиго-олефиновых масел для автомобильного транспорта, для авиации и других потребителей.

В ходе исследований, направленных на решение этой проблемы, в ИПХФ РАН было установлено, что позиционные и геометрические изомеры децена (включая децен-5), так же как и децен-1, являются превосходным сырьем для получения полиолефиновых основ синтетических масел разнообразного назначения. В частности, установлено, что децены с внутримолекулярным расположением двойных связей под действием разработанных в ИПХФ РАН каталитических систем на основе высокодисперсного металлического алюминия легко олигомеризуются в более разветвлённые, чем в случае децена-1 (и поэтому застывающие при более низких температурах) олигодецены. В настоящее время позиционные и геометрические изомеры децена, включая децен-5, никем в мире не производятся. ИПХФ РАН разработаны научные основы и технологическое оформление процесса получения индивидуального децена-5 путём диспропорционирования (метатезиса) ограниченно потребляемого гексена-1 при атмосферном давлении при 60-80 градусах Цельсия в среде самого гексена-1 суспензионным методом под действием доступного катализатора:



В докладе будут представлены результаты широких поисковых и кинетических исследований, направленных на разработку, тестирование и сопоставление в процессе метатезиса в различных условиях как новых, так и известных катализаторов метатезиса. Поскольку однопараметрический критерий оценки пригодности катализатора для практического использования отсутствует, то при разработке катализаторов в настоящей работе оценивалась совокупность его характеристик: активность, производительность, стабильность, эффективность, селективность, доступность и стоимость.

Было изучено влияние условий приготовления и состава ряда гетерогенизированных известных ($\text{WO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, WO_3/SiO_2 , $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) и оригинальных металлоксидных катализаторов на их каталитические характеристики при жидкофазном и парофазном осуществлении процесса метатезиса гексена-1. Было установлено, что реакция метатезиса гексена-1 под действием $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ протекает при температурах 95-150 °С, а под действием $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ – при температурах 300-400 °С. Метатезис гексена-1 под действием вышеупомянутых катализаторов сопровождается протеканием побочных реакций изомеризации, олигомеризации и полимеризации. В ходе диспропорционирования гексена-1 происходит снижение активности упомянутых гетерогенных катализаторов. Снижение активности катализаторов в ходе процесса может быть обусловлено блокировкой поверхности частиц катализатора образующимися полимерами и глубоким восстановлением металла под действием гексена-1. Оба эти предположения подтверждаются тем, что максимальная активность дезактивированных катализаторов восстанавливается в результате прокаливании их в токе воздуха при 550 °С в течение 2 часов. Аналогичные исследования были выполнены и с использованием двухкомпонентных растворимых ($\text{WCl}_6\text{-Sn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4$, $\text{WCl}_6\text{-Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $\text{WCl}_6\text{-Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$) и нанесённых ($\text{WCl}_6/\text{SiO}_2\text{-MeR}_4$, $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-R}_n\text{AlCl}_{3-n}$, $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\text{-AlR}_3$) катализаторов. В результате совокупности выполненных исследований разработан оригинальный высокоэффективный катализатор, выявлен оптимальный режим метатезиса гексена-1, наработаны представительные партии децена-5 и разработано технологическое оформление процесса. Разработанный процесс осуществляется в мягких, технологически благоприятных условиях:

- под действием доступного катализатора;
- в среде гексена-1 и образующегося децена-5;
- при температурах 60-150 °С;
- при давлениях 0.15 – 0.3 МПа;
- в суспензионном режиме в реакторе с мешалкой, изготовленном из не легированных сортов стали.

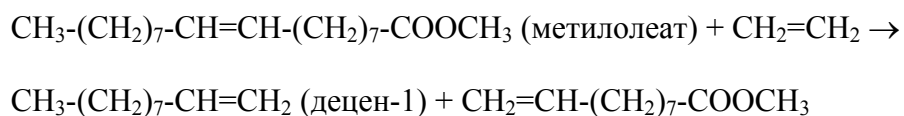
Процесс характеризуется простым технологическим оформлением, высокой селективностью по целевым продуктам, экологической безопасностью и универсальностью по олефиновому сырью.

УД-II-17

Гексен-1 в настоящее время производится также только в Татарстане на заводе олигомеров ОАО "Нижнекамскнефтехим" совместно с деценом-1 в количестве 13.4 тысяч тонн в год. Переработка производимого гексена-1 в децен-5 позволит увеличить производство деценов на 10-11 тысяч тонн в год по цене менее 800 долларов США за тонну. В перспективе это обеспечит возможность увеличения производства деценовых ПАОМ почти в 2 раза при существенном снижении их себестоимости и улучшении качества.

Очевидно, что рассматриваемая разработка при всех её достоинствах и привлекательности не обеспечивает окончательного решения сырьевой проблемы для производства необходимого количества ПАОМ. Поэтому ИПХФ РАН в настоящее время прорабатывает и другие потенциально возможные способы решения этой проблемы.

В частности, в ИПХФ РАН разрабатываются научные основы селективной технологии совместного получения децена-1, дизельного топлива и глицерина путём этенолиза и переэтерификации метанолом растительных масел низкой пищевой ценности (рапсового, хлопкового, соевого, кукурузного и др.). В случае метилолеата реакция этенолиза протекает по следующей схеме:



Разработка и промышленная реализация этой технологии позволят создать производство децена-1 (наряду с дизельным топливом и глицерином) любой мощности из альтернативного не нефтяного возобновляемого сырья.

В докладе будут представлены результаты отдельного изучения стадии этенолиза растительных масел и метилолеата под действием оригинальных нанесённых активированных металлоорганическими соединениями рений- и рутенийоксидных катализаторов и стадии переэтерификации растительных масел и глицеридных продуктов этенолиза метанолом под действием однокомпонентных растворимых - $\text{Ti}(\text{OR})_4$ и гетерогенизированных (гетерокислотных и др.) катализаторов.

УД-П-18

**НОВАЯ ПЛАСТИЧНАЯ СМАЗКА НА ОСНОВЕ СМЕСИ ЭТАНОЛАМИНОВ С
ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ ДЛЯ АВТОМОБИЛЕЙ**

Торосян Г.О., Абраамян С.В., Торосян Р.О.¹

Государственный инженерный университет Армении, Ереван, Армения

¹НГО "Права человека 96-98"

E-mail: gtorosyan@seua.am

Во многих узлах трения автомобилей (подшипники качения, цепные передачи и т.п.) невозможно и нецелесообразно использовать циркуляционно – смазочную систему. Смазочный материал вводится периодически в зону трения. В таких случаях жидкая смазка не может применяться из – за невысокой вязкости. Обычно используются пластичные смазки с высокой вязкостью в дисперсном состоянии. В таком случае загуститель образует пространственный скелет, в ячейках сетки которого закреплено масло. Помимо двух основных компонентов пластичные смазки содержат "третий член" – вещество, улучшающее свойства смазок – загуститель. Доля масла обычно составляет 70 – 95 %, доля загустителя – 30 – 5 % [1].

Известно применение олеиновой кислоты в пластичных смазках в качестве загустителя [2]. Представляло определенный интерес применение олеиновой кислоты в сочетании с антикоррозийными добавками, так, например, со смесью этаноламинов. Известно, что смесь этаноламинов состоит из моно – , ди – и триэтаноламинов, которые ранее нашей группой предложены в качестве ингибиторов кислотной коррозии [3]. Другой отличительной чертой смеси этаноламинов является поглощение ими выхлопных газов.

Испытания проводили на четырехшариковой машине трения, на стальных шарах марки ШХ – 15, диаметром 12,7 мм, согласно ГОСТ 9490 – 75. Нами установлено, что олеиновая кислота в чистом виде не обладает хорошими противоизносными, противозадирными и антифрикционными свойствами: диаметры пятна износа при всех испытанных нагрузках велики, имеет место низкая нагрузка заедания, и при всех нагрузках сила трения велика. Аналогичные характеристики для смеси этаноламинов сравнительно высокие, за исключением такого показателя для пластичной смазки, как сила трения. Однако, наличие в олеиновой кислоте добавки этаноламинов (15 – 20 %) значительно улучшает трибологические характеристики смазки, снижает износ, повышает нагрузку заедания и снижает силу трения во всем диапазоне рабочих нагрузок. Результаты испытаний приведены в таблице, и были

УД-II-18

оценены соответствующими графиками между средним диаметром пятна износа и осевой нагрузкой, а также силой трения и осевой нагрузкой.

Таблица

Номер испытания	Осевая нагрузка, кг	Средний диаметр износа, мм			Сила трения, кг		
		Олеиновая кислота	Смесь Этанол аминов	Олеиновая кислота Смесь Этанол аминов	Олеиновая кислота	Смесь Этанол аминов	Олеиновая кислота Смесь
1.	14.7	0.31	0.33	0.32	1.12	0.56	0.24
2.	25.3	0.40	0.32	0.32	1.12	0.56	0.48
3.	49.3	0.45	0.36	0.37	1.4	0.84	0.56
4.	84.1	0.43	0.40	0.44	2.8	1.4	0.56
5.	105.7	Заедание	0.58	0.51	—	2.24	0.96
6.	168.3	—	—	Заедание	—	—	0.81

Литература

1. Смазочные материалы, техника смазки, опоры скольжения и качения. Справочник по триботехнике, Т.2, М., Машиностроение, Варшава, ВКЛ, 1990, 109с.
2. Ищук С.Л. Технология пластичных смазок, Киев, Наукова Думка, 1986.
3. Torosyan G., Nazaretian A., Galoyan A., Sarkisyan V. The boiler Waste of the ethanolamines as acidic corrosion inhibitor, Abstracts. 2 International & 12 National Congress of Chemistry & Chemical Engineering of Iran, 1997, Kerman, Iran 419,

ДЕПРЕССОРНЫЕ ПРИСАДКИ ИЗ НЕФТЯНЫХ ВЕЩЕСТВ С ПЕРЕМЕННЫМИ СПИНОВЫМИ СВОЙСТВАМИ

Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н.¹, Цыро Л.В., Александрова С.Я.

Томский государственный университет, Томск

¹*Институт химии нефти СО РАН, Томск*

E-mail: unger@xf.tsu.ru, unger@ipc.tsc.ru

Многолетние исследования нефтяных дисперсных систем (НДС) показали, что взаимодействия молекул НДС носят обменный (спиновый) характер [1, 2], что исключает зарядовый характер их поведения. Это привело к идее и практическому выделению на специально сконструированной установке веществ с переменными спиновыми свойствами (ВПСС). Будучи похожими (по механизму реакций с другими соединениями) на синтезированные Чичибабиным и Шленком углеводороды, носящие их имя, эти смеси природных соединений проявили себя как присадки специального назначения в товарные нефтепродукты. Им присущи также и депрессорные эффекты в топливах и средних нефтяных фракциях.

Спиновый депрессорный эффект проявляется следующим образом:

Распределение молекул, содержащих неспаренный электрон, в смеси насыщенных углеводородов не приводит к обменному взаимодействию этих компонентов, а остающееся зарядовое отталкивание между парамагнетиками и парафиновыми углеводородами должно приводить к отторжению радикалов из смеси алканов. Но несколько повышенная вязкость среды алканов замедляет этот процесс. Тогда, для достижения минимума энергии взаимодействия, молекулы алканов вынуждены сохранять такое положение в смеси, при котором они все повернуты к радикалам своей торцевой частью. Возникают условия совокупности кинетических и потенциальных взаимодействий в виде ОБРАТНЫХ КОЛЛОИДОВ или структур типа «еж». Прочность ассоциата минимальна, обусловлена всей совокупностью взаимодействующих объектов, структура непрерывно перемещается в среде. В силу такого построения системы, препятствующей параллельному расположению алкановых цепей, температура их кристаллизации понижается, что и обуславливает депрессорное воздействие парамагнитных частиц на эти смеси. Сами парамагнитные частицы должны обладать весьма низкими энергиями синглет-триплетных переходов, что обеспечивает длительное время жизни присадки в среде. Для получения стабильных ассоциативных комбинаций необходимо, чтобы вводимые нефтяные добавки становились парамагнитными в самом топливе, то есть обладали переменными спиновыми свойствами. Партия ВПСС, выделенная из бензинового деасфальтизата (остатка выше 540 °С) товарной смеси западно-сибирских нефтей, исследована в качестве депрессоров к дизельному топливу. Позже получена партия ВПСС из нефти месторождения Советское, горизонт Б-8. Результаты исследования приведены ниже. ВПСС получали на лабораторной установке путем фракционирования по температурам n-углеводородами в инертной среде. Отбирали 5 фракций и остаток фракционирования, способные изменять свои спиновые свойства [3].

Обнаружено, что со временем хранения ВПСС (1 год) изменились их депрессорные свойства: если фракция 1 через месяц в концентрации 1.0 % масс. показывала депрессорный эффект 18 °С, то через год результат не повторился. Для остатка фракционирования эффект был максимальным через 6 месяцев и составил

УД-II-19

23,5 °С для концентрации 0,1 % мас.; для концентрации 1 %, соответственно, 31,5 °С и уменьшился через год до 26,3 °С. Подобное изменение вполне объяснимо: являясь продуктами вторичной переработки, ВПСС содержат молекулы в возбужденном состоянии. Если это - триплетное состояние, то становится возможным запрещенный переход, ведущий к рекомбинации радикалов [4]. Наличие в системе свободных радикалов ведет к процессу ассоциатообразования. Вокруг крупных парамагнитных центров не может быть четкой угловой ориентации цепей алканов, в этом случае парамагнитный центр окружен более плотно, и силы Ван-дер-ваальса сцепляют цепи алканов друг с другом по всей плоскости (стекинг-взаимодействие). Процесс образования кристаллов не замедляется, но значительно ускоряется. Вероятно, подобное укрупнение парамагнитных частиц происходит со временем хранения фракции 1, отсюда заметное ухудшение депрессорных свойств через год после ее хранения. В таблице 1 представлены результаты изменения температуры застывания дизельного топлива (ДЛ ГОСТ 305-82) с добавками ВПСС (фракция I и остаток фракционирования) от концентрации, условий ввода и времени хранения топлива с присадками.

Таблица 1. Температура застывания дизельного топлива с присадками ВПСС

№ серии *	Температура растворения ВПСС в д.т., К	Концентрация остатка фракционирования в д.т., % мас.			Концентрация фракции 1 в дизельном топливе, % мас.		
		0,01	0,1	1,0	0,01	0,1	1,0
1	303	-22,6	-34,6	-49,6	-20,0	-19,6	-14,0
	313	-23,1	-34,6	-51,0	-19,4	-18,3	-15,3
	323	-23,0	-36,8	-45,3	-18,3	-18,6	-16,6
	333	-24,3	-38,3	-46,0	-19,0	-19,1	-18,6
2	303	-22,6	-25,0	-39,0	-18,0	-13,5	-13,5
	313	-21,0	-26,5	-24,0	-18,5	-15,0	-15,0
	323	-20,0	-30,5	-29,0	-23,5	-16,0	-16,0
	333	-23,0	-26,5	-24,0	-19,5	-13,0	-13,0

*1-Т(з), через две недели хранения композиции Д.Т. : ВПСС;
 2-Т(з), через три месяца хранения композиции Д.Т. : ВПСС;
 ** Т(з) исходного дизельного топлива -18.1°С

Для композиций с добавкой остатка фракционирования (при разных условиях ввода) депрессорные свойства в период до 45 дней растут (для концентраций 0,1 и 1,0 % мас. с температурой ввода 313; 323; 333 К), затем начинают снижаться и через год значительно ухудшаются. Для композиций с этой присадкой и концентрациями 0,1 и 1,0 % масс., введенной при температуре 303 К, лучший показатель депрессии температуры застывания получен в день введения присадки в топливо, а со временем хранения депрессорные свойства ухудшаются; через 0,5 года хранения композиции наблюдается незначительное улучшение. Эта же присадка, но в концентрации 0,01 % мас. при разных условиях ввода улучшает депрессорные свойства топлива незначительно, а в некоторых случаях снижает их относительно самого топлива. Оптимальная температура ввода - 323 К, лучший результат по снижению температуры застывания композиции с добавкой остатка фракционирования получен для концентрации 1,0 % мас. при температуре ввода 323 К.

Для композиций с присадкой фракции 1 кривые всех исследуемых показателей носят полиэкстремальный характер. Лучшие результаты получены с концентрацией

присадки 0,01 % мас. Оптимальной температурой ввода оказалась - 323 К для всех концентраций, и на 45-й день со дня ее введения получен лучший результат по температуре застывания.

Подобные изменения также объясняются гомолитическими процессами. При повышении температуры увеличивается вероятность образования в системе молекул с высокой кинетической энергией, и, соответственно, увеличивается вероятность перехода части молекул в возбужденное состояние вплоть до разрыва связей в некоторых из них. Одновременно с этим фактором в системе действуют силы, вызывающие притяжение и/или отталкивание молекул, оказывающие влияние на протекание гомолитических процессов. Образующиеся парамагнитные молекулы начинают стабилизироваться за счет парафино-нафтеновых и/или других (спин-поляризованных) молекул (по механизму, описанному выше) с образованием ассоциативных комбинаций. Если стабилизация идет за счет парафино-нафтеновых молекул, то процесс кристаллообразования затруднен. Если стабилизация парамагнитных центров не происходит при снятии внешних воздействий на кТ системы, произойдет их рекомбинация в диамагнитные. Использование разных температурных режимов ввода присадки задает различные условия гомолитической диссоциации.

Влияние изменения парамагнетизма на температуру застывания топлива с присадкой проведено с теми же концентрациями присадок, введенных в топливо, в том же температурном режиме. Концентрацию ПМЦ измеряли методом ЭПР по методике [4]. Установлена прямая зависимость парамагнетизма от концентраций присадок, вводимых в топливо, но улучшение депрессорных свойств не всегда прямо зависит от увеличения парамагнетизма. Так, для присадки – остаток фракционирования результаты определения температуры застывания (для всех концентраций) зависят от роста парамагнетизма. Для присадки – фракция 1 лучший депрессорный эффект получен для концентрации 0,1 % мас. Все это свидетельствует о больших скоростях синглет-триплетных и обратных запрещенных переходов, но не меняет природу депрессорного действия, описанную здесь. Концентрация 0,1 % мас. является наиболее оптимальной для того, чтобы ассоциативные комбинации образовывались по механизму, представленному выше. Концентрация 0,01 % мас. является недостаточной для замедления процесса кристаллообразования.

Партия ВПСС (из нефти месторождение Советское, горизонт Б-8) исследовалась в качестве депрессорных присадок на дизельном топливе марки Л 305-82 с температурой застывания -18 °С. Исследовано поведение свежевыделенной присадки ВПСС (фракция I) в топливе в течение двух недель. Результаты показывают (таблица 2), что за время хранения композиции в ней происходили гомолитические процессы, результат действия которых и приводит к улучшению показателей температуры застывания топлива. После двух недель хранения композиции наступает стабилизация для концентраций 0,1 и 0,01 % мас., а для композиций с более высокой концентрации присадки – 1,0 % - характерно продолжение реакций гомолиза. Сделан вывод о том, что возможно протекание устойчивых процессов ассоциативных преобразований между молекулами нефтяной присадки и товарными нефтепродуктами до момента затвердевания. Время реализации процесса «депрессирования» зависит от концентрации присадки и ее особенностей.

УД-II-19

Таблица 2. Температура застывания композиции топливо/ ВПСС (фракция 1)

Дата определения температуры застывания	Температура растворения присадки, °С	Температура застывания композиции, °С. Концентрация присадки: (% мас.)		
		1,0 %	0,1 %	0,01 %
	30	-22	-21	
	40	-21	-20	
27.06.00	50	-21	-24	
	60	-20	-21	
03.07.00	30	-29	-26	-25
07.07.00	30	-25	-26	-25

После пяти месяцев хранения присадки была приготовлена серия композиций с ВПСС на основе топлива АВТ-10. Полученные данные свидетельствуют, что все присадки улучшают температуру застывания топлива как в только что приготовленных растворах, так и после хранения их в течение одиннадцати месяцев. Заметим, что показатели температуры застывания топлива с присадкой ВПСС (фракция 1) остаются стабильными после хранения 11 месяцев, это также подтверждает факт образования стабильных ассоциативных комбинаций. В остальных композициях продолжают происходить процессы ассоциатообразования, что приводит к улучшению показателей температуры застывания.

Идеология спиновой природы дисперсий в нефтеподобных системах впервые позволила охарактеризовать причины депрессорного действия присадок. Исследование опубликованных литературных данных приводит к выводу, что все разработанные ранее депрессанты обладают именно таким причинным механизмом своего действия, что может послужить стимулом не только к разработке новых депрессантов, но и к плодотворному использованию в этих целях нефтяного сырья.

Литература

1. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. “Фундаментальные аспекты химии нефти”. Новосибирск-ВО “Наука”- Сибирская издательская фирма РАН.-1995г.- 187 С.
2. Unger F.G. and Andreeva L.N.. Fundamentals of oil chemistry. Nature of asphaltenes and resins. Dept. Of Chemistry, Tomsk State University, Russia SBN 1898326940, 234x156 mm, approx. 230 pages, cased, summer 2000, £60.00 CAMBRIDGE INTERNATIONAL SCIENCE PUBLISHING. Catalogue of PUBLICATIONS 1999-2000 www.demon.co.uk/cambsci/homepage.htm.
3. Unger F.G. /The Nature of Resins and Asphaltenes /American Chemical Society. Division of Fuel Chemistry -1997. -V.42, N.2. - P. 445 – 448
4. Березовская М.В., Андреева Л.Н., Цыро Л.В., Александрова С.Я., Унгер Ф.Г. Обзор представлений механизмов действия депрессорных присадок. - Материалы IV Междунар. конф. «Химия нефти и газа», 2-6 окт. 2000 -С. 261-264

УД-П-20

**ПРИРОДА ЯВЛЕНИЙ СТАРЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
ПРИ РЕГЕНЕРАЦИИ ИСПОЛЬЗОВАННЫХ НЕФТЯНЫХ МАСЕЛ**

Унгер Ф.Г., Каменчук Я.А.¹, Писарева С.И.¹, Андреева Л.Н.¹

Томский государственный университет, Томск

¹*Институт химии нефти СО РАН, Томск*

E-mail: unger@xf.tsu.ru, unger@ipc.tsc.ru

Исторически сложилось, что многие процессы и целевые продукты нефтяного дела найдены методом проб и ошибок. При этом в полной мере непоняты ни принципы позитивного действия этих продуктов, ни природа процессов их старения, ни механизм порчи этих продуктов, ни что именно регенерируется при восстановлении их. К таким продуктам относятся смазочные нефтяные масла для машин и механизмов и нефтяные масла с высокими показателями диэлектрических свойств. Как вообще в нефтяном деле осадки получили тривиальное название «смолы и асфальтены», так в индустрии производства и регенерации масел очистка последних производится «от грязи». Выявление природы смол и асфальтенов (она оказалась спиновой) [1-6] позволило более глубоко понять процессы в нефтяных дисперсных системах и начать планомерное объяснение не до конца понятых проблем нефтяного дела, одной из которых является масляное производство. Эта работа проливает на него некоторый свет.

Нефтяные масла в процессе работы в машинах и аппаратах под влиянием многочисленных факторов претерпевают сложный процесс физико-химического изменения, сопровождающийся изменением свойств и состава с накоплением продуктов химических и механических превращений – асфальто-смолистых соединений, коллоидальных кокса и сажи, различных солей, кислот, а также металлической пыли, стружек, минеральной пыли, волокнистых веществ, воды и т.д.

Однако, в результате правильно выбранного метода регенерации минеральные масла могут быть полностью восстановлены.

Механическая примесь, удерживаемая в маслах, удаляется сравнительно легко с помощью фильтрации. Однако, удаление продуктов, появившихся в результате работы масла, не является простым процессом в силу того, что их происхождение различно. Одни из них появляются в результате механо-химических превращений, другие – в результате термических, третьи – атмосферных, окислительных и т.д. Тем не менее, все они имеют гомолитическую природу и могут быть удалены в едином процессе.

По современным представлениям нефтяная дисперсная система (НДС), к которой и относятся индустриальные масла, это - сложная коллоидная система органических соединений, в которой твердые асфальтены, карбены, карбоиды (дисперсная фаза) диспергированы в смеси взаиморастворимых смол и гибридных структур полициклических углеводородов и распределены в среде из насыщенных углеводородов.

В качестве рабочей нами принята концепция спиновой природы асфальтенов – парамагнитных осадков, выделяемых из нефтеподобных систем в результате внешних воздействий (температуры, растворителя) [1-6], а процессы химического преобразования НДС связаны с гомолитической диссоциацией компонентов системы. При такой модели нефтяная ассоциативная комбинация (или сложная структурная единица - SSE) сферически-симметричной формы состоит из ядра парамагнитных

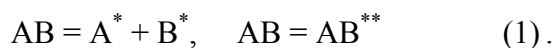
УД-II-20

молекул (радикалов) с большими потенциальными энергиями взаимодействия и оболочек различных диамагнитных молекул, располагающихся от ядра к периферии, в соответствии с уменьшением их потенциалов парного взаимодействия. Вокруг парамагнитного ядра послойно группируются ароматические и нафтенновые углеводороды. Гетероатомные соединения как ароматического, так и неароматического рядов могут располагаться в различных слоях, начиная с первого, поскольку гетероатомные π-связанные диамагнитные молекулы обладают наименьшей энергией возбуждения (перехода) в триплетное состояние и легко вступают в гомолитические реакции, то есть являются спин-поляризованными молекулами и потенциальным источником образования радикалов. Нефтепродукты и другие нефтеподобные системы природного происхождения (угольные, сланцевые, смолы и т.д.) - термодинамически лабильные структурные образования, содержащие парамагнитные и диамагнитные молекулы. В этих системах непрерывно осуществляются гомолитические переходы (диамагнитных молекул в парамагнитные и обратно), и именно парамагнитные молекулы и гомолитические процессы вызывают переорганизацию надмолекулярных структур НДС, то есть определяют поведение системы в целом. Это привело к пониманию равновесной динамики коллоидного состояния таких объектов, в частности, условий образования, стабилизации радикалов и их рекомбинации в НДС при изменении внешних условий.

Недостатки рассмотрения природы межмолекулярных взаимодействий в НДС с позиций электролитической диссоциации, сольватированного электрона, донорно-акцепторного взаимодействия и т.д. связаны с тем, что эти построения не учитывают природу лабильности (термодинамической, концентрационной и т.д.) НДС, заключающуюся в генерации и гибели радикалов, т.е. гомолитической диссоциации компонентов рассматриваемой системы, и поэтому не обладают предсказательной силой в описании поведения нефтяного сырья в процессах переработки.

Поэтому мы используем в работе с НДС, и с маслами в частности, доказанную спиновую природу САВ, и именно парамагнитные молекулы и гомолитические процессы определяют поведение системы в целом.

Принимая во внимание выше сказанное, нами проведен эксперимент по очистке индустриального масла. Цель этого эксперимента состояла в том, чтобы удалить из масла частицы (парамагнетики), которые приводят к выпадению осадка в нефтеподобных системах. Согласно концепции [1-3] для промотирования гомолитических процессов масло нагревали до температур 60 °С, 100 °С, 200 °С. При этом достигалось смещение равновесия гомолитических реакций вправо, так что количество возникающих в системе радикалов или молекул в дублетном и триплетном состоянии увеличивается:



С помощью этих реакций не только активизируются компоненты масла, приобретенные им в результате эксплуатации (перегрев в тепловых машинах, пробой в трансформаторах и т.д.), но и те компоненты, которые не были удалены при производстве масел, но являются нежелательными.

Затем фильтровали масло в сушильном шкафу через фильтры Шотта, дабы предотвратить переорганизацию надмолекулярных структур. Процесс нагрева приводит к увеличению скоростей движения освободившихся и образовавшихся радикалов, а также к их рекомбинации или стабилизации за счет снятия запретов синглет-триплетных переходов или преодоления стерических затруднений подхода друг к другу.

Нагрев масел проводили во временных интервалах 1, 3, 5, 7 и 22 часа для выявления зависимости выпадения осадка от времени нагрева. Эксперимент показал, что масса осадка не зависит от времени, поэтому для дальнейших экспериментов нагрев проводили в течение 1 час.

Затем были сняты спектры ЭПР [6] масел отработанного и нагретых при 60 °С, 100 °С, 200 °С. Качественный и количественный анализ спектров ЭПР показал, что нагрев при 200 °С приводит к уменьшению парамагнетизма по сравнению с исходным маслом за счет рекомбинации радикалов на фоне снятия стерических затруднений.

Использован и проверен экспериментально еще один теоретический вывод, который имеет чисто квантово-механическую природу и заключается в том, что растворители, содержащие исключительно сигма-связанные молекулы, при прочих равных условиях отторгают из своей среды молекулы, содержащие хотя бы один неспаренный электрон, т.е. радикалы. В качестве растворителя использован н-додекан. Сущность процессов растворения и диссоциации состоит в наличии значительной (превышающей среднюю) кинетической энергии у части молекул системы. В распределении молекул по скоростям правая ветвь распределения отражает наличие в растворе небольшого числа очень энергичных молекул, энергии которых много выше среднего kT системы (но в системе есть молекулы с более низкой, чем kT , энергией). Энергичные молекулы активно воздействуют на молекулы в системе, энергия разрыва связей (или энергия перехода в триплетное состояние) которых преодолима кинетической энергией энергичных молекул. Чем выше концентрация растворителя, тем больше энергичных молекул растворителя приходится на молекулу растворенного вещества, и тем больше вероятность его диссоциации.

Разбавление масла растворителем проводили в соотношениях: 1:10, 1:20, 1:30. Разбавленное масло нагревали при температуре 60 °С в течение 1 часа; при 100 °С и разбавлении 1:0,5 в течение 1, 3 и 5 часов; а при разбавлении 1:1 в течение 1 часа; при 200 °С в течение 1, 3 и 5 часов. Рассмотрение влияния разбавления на выход осадка привело к выводу о том, что разбавление 1:20 и 1:30 дает такую же массу осадка, что и разбавление 1:10. Поэтому также было проведено разбавление 1:0,5 и 1:1.

Рассмотрение спектров ЭПР исследованных образцов отчетливо показало, что парамагнетизм при разбавлении 1:0,5 и 1:1 и нагревании 60 °С уменьшился по сравнению с отработанным маслом, но не исчез в силу малых энергетических воздействий. Спектры ЭПР масел при разбавлении 1:0,5 и нагревании 100 °С показали, что независимо от времени нагрева (1 час или 5 часов) парамагнетизм не изменяется.

При разбавлении 1:1 и нагреве 100 °С парамагнетизм прослеживается, однако, меньший по сравнению с исходным, что также говорит о недостатке энергетических воздействий.

При разбавлении 1:10 и нагревании 200 °С, независимо от времени нагрева, количество парамагнетиков не изменяется, поэтому в целях экономии нагрев следует проводить в течение 1 часа. Количественное сравнение ЭПР- спектров масел разбавленного 1:10 с отработанным показало уменьшение парамагнетизма с разбавлением. При разбавлении 1:0,5 и 1:1 и нагреве 200 °С в течение 1 часа количество парамагнетиков уменьшается по сравнению с исходным отработанным маслом.

Был проведен эксперимент по очистке масла через ферромагнитный очиститель. Масло нагревалось при 100 °С и 200 °С в течение 1 часа, затем было проведено два фильтрования в сушильном шкафу, первое через фильтр Шотта, второе через этот же фильтр, поверхность которого заполнялась очистителем. Спектры ЭПР этих образцов показали высокий парамагнетизм масла при температуре 100 °С и уменьшение его до уровня следов при 200 °С.

УД-II-20

Проведенные эксперименты свидетельствуют о том, что именно парамагнетики приводят к старению масел. Исследование взаимодействия молекул реагента (растворитель, адсорбент, химический агент и т.д.) при любом энергетическом воздействии (нагрев, растворитель, облучение, и т.д.) с молекулами ассоциативных комбинаций в различных условиях является главным в технологии переработки и регенерации нефтеподобных систем.

Таблица 1.

Масло/Н-додекан (разбавление), температура, время	Парамагнетизм, спин/см ³
Отработанное индустриальное масло (1:0)	$5,0 \cdot 10^{19}$
Индустриальное масло (1:0,5) 60 ⁰ С – 1 час	$9,2 \cdot 10^{16}$
Индустриальное масло (1:0,5) 100 ⁰ С – 1 час	$8,4 \cdot 10^{16}$
Индустриальное масло (1:0,5) 100 ⁰ С – 3 часа	$1,3 \cdot 10^{16}$
Индустриальное масло (1:0,5) 100 ⁰ С – 5 часов	$5,4 \cdot 10^{16}$
Индустриальное масло (1:0,5) 200 ⁰ С – 1 час	$5,5 \cdot 10^{14}$
Индустриальное масло (1:1) 60 ⁰ С – 1 час	$2,3 \cdot 10^{17}$
Индустриальное масло (1:1) 100 ⁰ С – 1 час	$5,5 \cdot 10^{15}$
Индустриальное масло (1:10) 200 ⁰ С – 1 час	$1,9 \cdot 10^{17}$
Индустриальное масло (1:10) 200 ⁰ С – 3 часа	$2,6 \cdot 10^{17}$
Индустриальное масло (1:10) 200 ⁰ С – 5 часов	$5,6 \cdot 10^{17}$

Масло	Парамагнетизм, спин/см ³
Отработанное индустриальное масло	$5,0 \cdot 10^{19}$
Индустриальное масло 100 ⁰ С – 1 час	$6,0 \cdot 10^{17}$
Индустриальное масло 200 ⁰ С – 1 час	$9,2 \cdot 10^{16}$
Индустриальное масло с опилками 100 ⁰ С – 1 час	$3,0 \cdot 10^{18}$
Индустриальное масло с опилками 200 ⁰ С – 1 час	$1,9 \cdot 10^{14}$

Литература:

1. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. “Фундаментальные аспекты химии нефти”. Новосибирск-ВО “Наука”- Сибирская издательская фирма РАН.-1995г.- 187 стр.
2. Unger and L.N. Andreeva, Fundamentals of oil chemistry. Nature of asphaltenes and resins Dept. Of Chemistry, Tomsk State University, Russia SBN 1898326940, 234x156 mm, approx. 230 pages, cased, summer 2000, £60.00 Cambridge International Science Publishing. Catalogue of Publications 1999-2000 www.demon.co.uk/cambsci/homepage.htm.
3. Унгер Ф.Г. Масс- и радиоспектральное исследование группового состава и надмолекулярной структуры нефтей и нефтепродуктов: Дис.... д-ра хим. наук. – М., 1984. – 413 с.
4. Martynova V.A., Unger F.G., Velikov A.A., L.N. Andreeva / Separation of Fractions Exhibiting Variable Paramagnetism from Heavy Oils and the Study of their Properties/ American Chemical Society. Division of Fuel Chemistry. -1997. - V.42 N.2. - P.407 - 411
5. Unger F.G. /The Nature of Resins and Asphaltenes /American Chemical Society. Division of Fuel Chemistry -1997. -V.42, N.2. - P. 445 - 448
6. Унгер Ф.Г., Варфоломеев Д.Ф., Андреева Л.Н., Гордеев В.Н. Применение метода ЭПР к анализу парамагнетизма в нефтях и нефтепродуктах. Сб. Методы исследования состава органических соединений нефти и битумоидов. 1985, М.: Наука, С.181-185.

УД-П-21

**АНТИФРИКЦИОННАЯ ПРОТИВОИЗНОСНАЯ ПТФЭ-ДОБАВКА К МАСЛАМ
ФОРУМ®. ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ НА
АВТОМОБИЛЯХ**

Цветников А.К., Курявый В.Г., Николенко Ю.М., Бузник В.М.¹

Институт химии ДВО РАН, Владивосток

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

E-mail: tsvetnikov@ich.dvo.ru

Развитие промышленности, занятой изготовлением различной техники, на современном этапе предъявляет особые требования к трибологическим параметрам пар трения различных узлов механизмов. Одним из основных показателей улучшения работоспособности пар трения является снижение коэффициента трения, что приводит к снижению температуры в зоне контакта рабочих поверхностей, уменьшению износа и, как следствие, к увеличению эксплуатационного ресурса.

Существуют различные пути улучшения трибологических характеристик пар трения при работе узлов механизмов, где имеют место различные виды трения. К одним из основных путей улучшения трибологических характеристик можно отнести следующие:

- подбор материалов пар трения;
- повышение чистоты обработки трущихся поверхностей;
- применение смазочных материалов в зоне трения.

Стремление снизить коэффициент трения путём применения современных смазочных материалов с улучшенными трибологическими характеристиками не всегда позволяет решить поставленную задачу, особенно в сильно нагруженных узлах пар трения различных механизмов и в условиях ограниченной смазки.

Применение добавок на основе низкомолекулярного нано-микродисперсного политетрафторэтилена ФОРУМ® значительно снижает трение и износ деталей автомобиля, особенно при запуске и экстремальном режиме эксплуатации. ФОРУМ® – это низкомолекулярный тонкодисперсный фторполимер, состоящий из смеси двух олигомеров: $CF_3-(CF_2)_n-CF_3$ и $CF_3-(CF_2)_n=CF_2$ с размером частиц менее 1 мкм.

ФОРУМ® производится оригинальным термогазодинамическим (ТГД) методом [1]. ТГД-метод не энергоёмкий и с высокой производительностью позволяет использовать любые отходы ПТФЭ, включая композиты, что существенно уменьшает себестоимость продукции. Малые размеры частиц (0,3-1 мкм), низкий молекулярный

УД-II-21

вес, наличие на поверхности активных центров обеспечивают высокую адгезию ПТФЭ к металлу, стеклу и другим твердотельным материалам, позволяя наносить тонкий полимерный слой. В результате проведенных работ в 1994 году в Институте химии ДВО РАН во Владивостоке организовано опытное производство Форум[®] - первой отечественной добавки к маслам, содержащей высокодисперсный ПТФЭ, не имеющий аналогов по способу получения и по структурным особенностям частиц [2, 3].

Добавка Форум[®] прошла весь комплекс испытаний и допущена Государственной межведомственной комиссией к применению в автотранспорте России. Испытания проводились в ряде научных и промышленных организаций России и за рубежом (25-й ГосНИИ МО РФ (Москва), ОАО «Москвич» (Москва), ВНИПТИ АЭК "Динамо" (Москва), ОАО «ВНИИТРАНСМАШ» С.-Петербург), ОАО «КАМАЗ» (Набережные Челны), Аэрокосмический Университет (Самара), Политехнический Университет (Харбин, КНР), компания JSN и испытательный центр Nissan (Япония), Du Pont и Shamrock (США) и т. д. Испытания подтвердили, что добавка Форум[®] содержит частицы ПТФЭ с заявленным размером, существенно снижает износ двигателя, в 2 раза уменьшает угар масла и в два раза продлевает срок службы масла, экономит 5-10 % топлива и повышает мощность двигателя на 3-6 %. В экстремальном режиме эксплуатации двигателя и механизмов (потеря масла в двигателе и трансмиссиях) двигатель может работать при небольших нагрузках до 45 минут, после чего ему необходимо остыть, затем, при необходимости, работа без масла может быть продолжена. Испытания двигателя автомобиля КАМАЗ (модели 7403.10 (VIII комплектации) показали следующие результаты. Полная потеря масла двигателем после обработки добавкой ФОРУМ[®] при максимальной нагрузке приводит к плавной остановке. В дальнейшем необходима лишь замена коренных и шатунных вкладышей. Работа двигателя без добавки ФОРУМ[®] в экстремальном режиме без масла при полной нагрузке приводит к резкой остановке с необратимыми повреждениями (проворот коренных вкладышей, шатунных вкладышей цилиндров, задир коренных вкладышей опор; задир шатунных вкладышей цилиндров и полуколец упорного подшипника, задир подшипников ТКР, трещины коренных опор). На стенде испытания шестерен при использовании масла ТСЗп.-8 с добавкой ФОРУМ[®] износ шестерен в 50 ниже, чем на аналогичных шестернях без добавки ФОРУМ[®]. Испытания коробок передач автомобиля КАМАЗ 1 (изд. 52.1700050) с маслом ТСп-15К и добавкой ФОРУМ[®] показали, что коробки выдерживают ресурсные испытания в полном объеме и, после

полной потери масла, продолжают работать при максимальной нагрузке в 6 раз дольше, чем коробки передач, не обработанные добавкой ФОРУМ®.

Методами электронной, туннельной, атомно-силовой микроскопии и рентгено-электронной спектроскопии исследованы размер, форма, морфология частиц и пленок ФОРУМ® на поверхностях трения. Показано, что после разовой обработки двигателя пленка полимера на поверхностях трения сохраняется более, чем тысячу часов работы двигателя в штатном режиме.

В настоящее время выпускаются и успешно реализуются в России, Японии, Корее и Китае 10 разновидностей добавки ФОРУМ®: для двигателей, для трансмиссий (в том числе АКПП), для приводов, для подшипников, для двухтактных двигателей и для двигателей с объемом цилиндров более 2 500 см³.

Работа выполнялась при поддержке МО РФ (Госконтракт № 204 от 18.08.2000 г.)

Литература

1. Способ переработки политетрафторэтилена: П. 1775419 РФ, МКИ⁵ C08J 11/04/ Цветников А.К., Уминский А.А. (РФ).-4 с.: ил.
2. Способ получения тонкодисперсного ПТФЭ и содержащая его масляная композиция: П. 2100376 РФ, МКИ⁶ C08F 114/26, C08J 11/04, 11/10/ Цветников А.К., Бузник В. М., Матвеев Л.А. (РФ).-5 с.: ил.
3. Бузник В.М., Цветников А.К., Матвеев Л.А. Диспергирование политетрафторэтилена для рационального использования материала// Ж. химия в интересах устойчивого развития: -1996. -№4. -С.489-496.

**ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ БАРЗАССКОГО
САПРОМИКСИТА В КОМПОНЕНТЫ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ**

Шарыпов В.И., Кузнецов Б.Н., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Старцев А.Н.¹

Институт химии и химической технологии СО РАН (ИХХТ СО РАН), Красноярск

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

E-mail: sharypov@krsk.info

Изучены термические превращения сапромиксита Барзасского месторождения в условиях процессов: пиролиза в инертной атмосфере, гидропиролиза в атмосфере водорода, термического растворения в остатке дистилляции нефти и каталитической гидрогенизации. Показано, что наиболее высокая степень конверсии сапромиксита в жидкие и газообразные продукты достигнута при его пиролизе в атмосфере водорода и гидрогенизации в присутствии механохимически активированного железорудного катализатора. В процессе гидрогенизации максимальная конверсия сапромиксита достигает 94-97 % масс. при температурах 400-430 °С. В процессе гидропиролиза сапромиксита степень конверсии растет с увеличением температуры процесса и достигает 78-80 % масс. при 430-460 °С.

Дистиллятные фракции жидких продуктов превращения сапромиксита содержат, в основном, парафины нормального строения. Содержание олефинов не превышает 3 % масс. Ароматические углеводороды представлены алкилпроизводными бензола.

Природные угли традиционно рассматриваются в качестве альтернативного нефти сырья для производства моторных топлив. Особый интерес для этих целей представляют сапропелиты – продукты углефикации водорослей, планктона, а также спор и пыльцы растений. В отличие от гумусовых углей, они характеризуются высоким выходом летучих веществ и повышенным содержанием водорода (до 12 % масс.). По химическому составу сапропелитовые угли находятся ближе к нефти, чем гумусовые [1]. Поэтому они могут быть превращены в жидкие продукты с меньшим потреблением водорода и в более мягких условиях, чем бурые и каменные угли.

В настоящей работе исследовано термическое превращение барзасского сапромиксита в жидкие углеводородные продукты в условиях процессов пиролиза в инертной атмосфере, гидропиролиза в атмосфере водорода, термического растворения в остатке дистилляции нефти и каталитической гидрогенизации. Для сопоставления приведены аналогичные данные для бурого угля Канско-Ачинского бассейна. Комплексом физико – химических и химических методов исследован состав дистиллятных фракций образующихся продуктов.

Термические превращения сапромиксита проводили во вращающихся автоклавах емкостью 0,25 л. В качестве катализатора использовали концентрат обогащения железной руды, предварительно подвергнутый мехобработке в мельнице-активаторе АГО-2 по методике [2]. В опытах по пиролизу и термическому растворению углей задавали исходное давление аргона 0.3 МПа, а при гидропиролизе и гидрогенизации

использовали давление водорода 3.0 МПа. Рабочее давление в автоклаве при температуре процесса 400⁰С составляло, соответственно, 1.0 и 7.0 МПа.

Показано, что сапромиксит Барзасского месторождения может быть с высоким выходом превращен в жидкие углеводородные продукты с использованием следующих термических процессов: пиролиз в инертной атмосфере, пиролиз в атмосфере водорода, гидрогенизация и термическое растворение в остатке дистилляции нефти. Основным продуктом превращения является фракция жидких углеводородов с температурой кипения > 180 °С, выход которой из барзасского сапромиксита существенно (в процессе пиролиза до 7.7 раз) превышает соответствующий показатель для бурого угля. Наиболее высокая степень конверсии сапромиксита в жидкие и газообразные продукты достигнута при его гидропиролизе, пиролизе и гидрогенизации в присутствии механохимически активированного железорудного катализатора. В процессе гидрогенизации сапромиксового угля степень конверсии достигает 94-97 % масс. при температурах 400-430 °С (Рис. 1). В процессе гидропиролиза сапромиксита степень конверсии растет с увеличением температуры процесса и достигает 78-80 % масс. при 430 – 460 °С. Дальнейшее повышение температуры процесса приводит к резкому увеличению газообразования и к снижению выхода жидких продуктов. Концентрат железной руды, активированный механохимическим методом, проявляет высокую каталитическую активность в процессах гидрогенизации и гидропиролиза сапромиксита. Использование этого катализатора в процессе гидрогенизации увеличивает степень конверсии сапромиксита на 21-23 %, а в процессе гидропиролиза позволяет достичь суммарного выхода жидких продуктов до 58 % масс. при невысоком газообразовании.

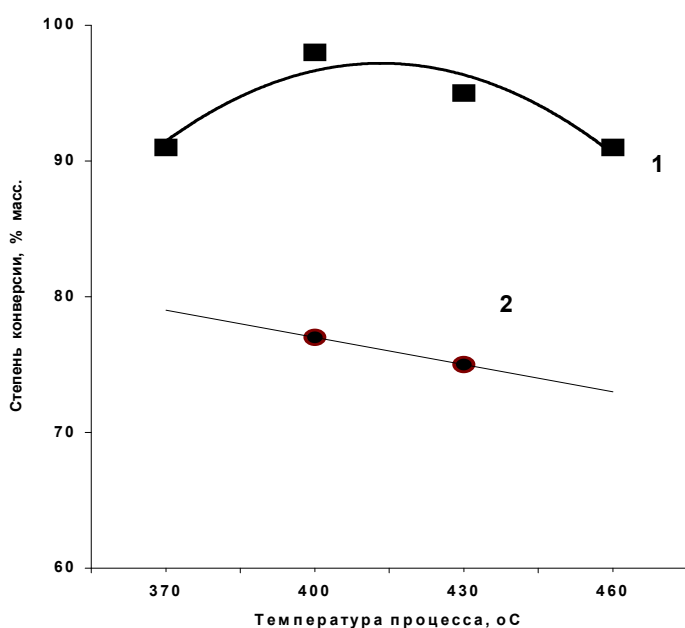


Рис.1. Влияние температуры процесса гидрогенизации сапромиксита на степень его конверсии в присутствии железосодержащего катализатора, активированного механохимическим методом (1) и без катализатора (2). Соотношение растворитель: уголь = 1:1, начальное давление водорода 3.0 МПа.

УД-II-22

По данным хромато-масс-спектрометрии легкокипящая фракция (н.к. – 180 °С) жидких продуктов превращения сапромиксита содержит, в основном, парафины нормального строения. Содержание олефинов не превышает 3 % масс. Ароматические углеводороды представлены метилпроизводными бензола. В небольшом количестве (< 0,2 % масс.) обнаружены фенолы и метилинданы. Использование катализатора приводит к существенному увеличению выхода этой фракции и содержания в ней веществ с низкой молекулярной массой (Рис. 2).

Фракция, выкипающая в интервале температур 180 °С – 350 °С, характеризуется невысоким содержанием кислорода (менее 3 % масс.) и серы (менее 0.2 % масс.).

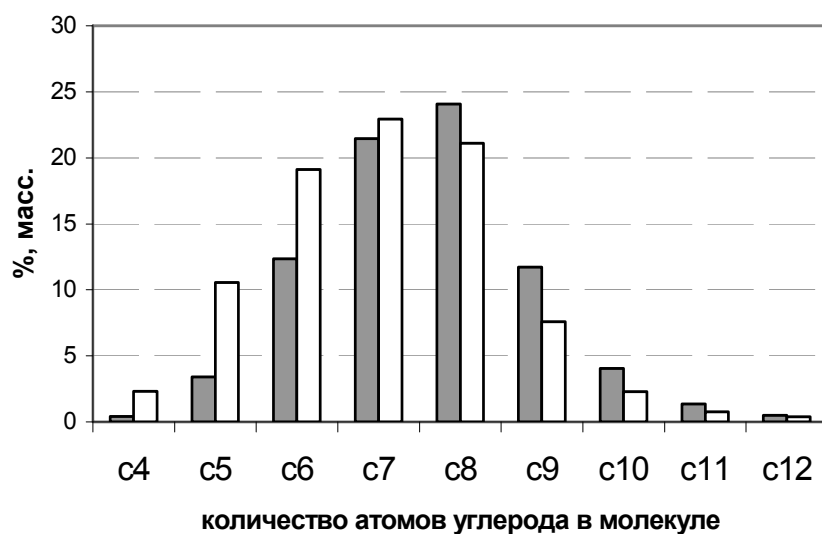


Рис. 2. Распределение углеводородов в легкокипящей фракции жидких продуктов гидрогенизации угля при 430 °С по количеству атомов углерода в молекуле: ■ - без катализатора, □ – с катализатором.

По данным ЯМР и ИК -спектроскопии эта фракция содержит, в основном, парафиновые углеводороды (Рис. 3). Отношение $C_{алиф}/C_{аром}$ в них изменяется в пределах 15 – 17. Доля олефиновых атомов углерода, связанных между собой кратными связями, не превышала 2 %. Среднестатистическая молекула ароматических углеводородов состоит из одного ароматического кольца с высокой степенью замещения ароматических протонов на алифатические заместители.

Полученные результаты показывают, что барзасский сапромиксит может быть с высоким выходом превращен в жидкие углеводородные продукты методом его каталитической гидрогенизации и гидропиролиза при относительно невысоком давлении водорода – 7.0 МПа. Образующиеся дистиллятные фракции по своему составу могут рассматриваться в качестве ценного сырья для производства моторных топлив.

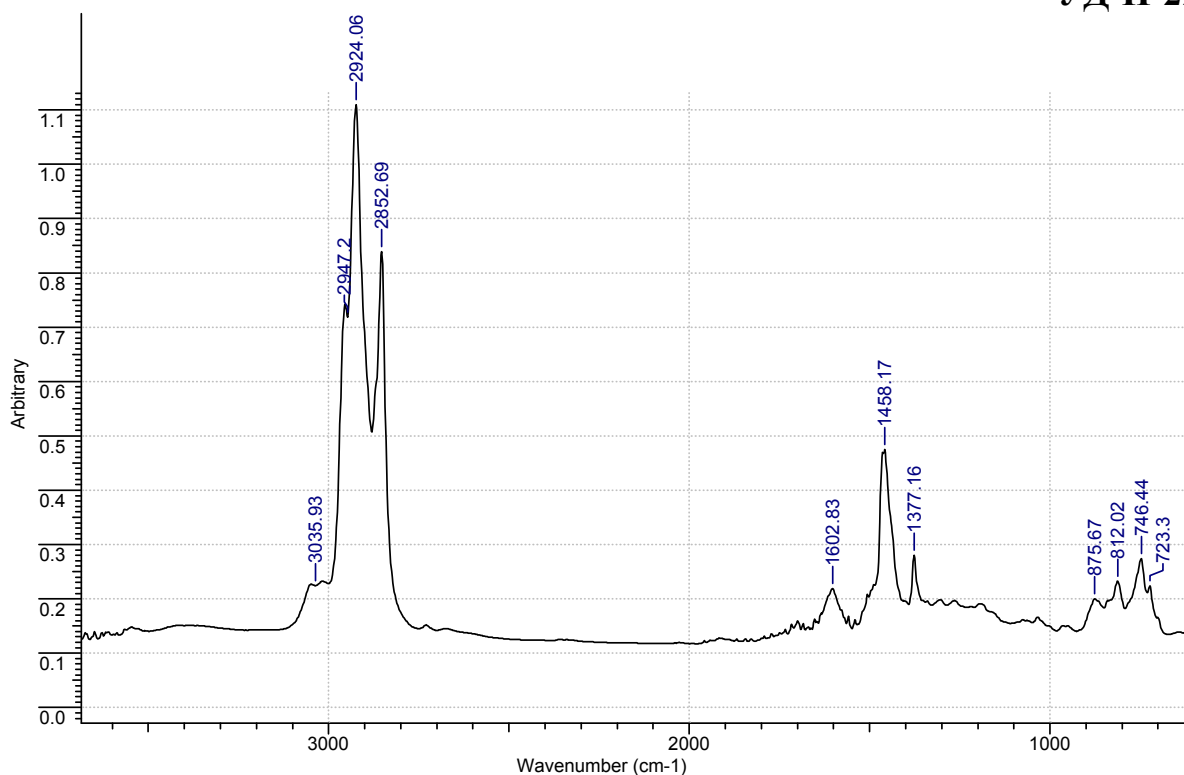


Рис. 3. ИК- спектр жидких продуктов гидрогенизации барзасского сапромиксита (430 °С, P_{H₂}-7.0 МПа), выкипающих в интервале температур 180 –350 °С.

Литература

1. Горючие сланцы. Под ред. Т.Ф.Йена.- Л.:Недра, 1980, 212 с.
2. V.I. Sharypov, B.N. Kuznetsov, N.G. Beregovtsova, O.L Reshetnikov, S.V. Baryshnikov. *Fuel*. 1 (1996) 39-42.

УД-III-1

ПОВЫШЕНИЕ НАДЕЖНОСТИ АВТОТЕХНИКИ ПРИМЕНЕНИЕМ ПРЕПАРАТОВ ТРИБОХИМИИ - «FENOM», «OLD CHAP», «GREEN RUN», «RENOM»

Беклемышев В.И., Летов А.Ф., Махонин И.И., Филиппов К.В.

ООО «Лаборатория Триботехнологии», НИИ Физических проблем им. Ф.В. Лукина,

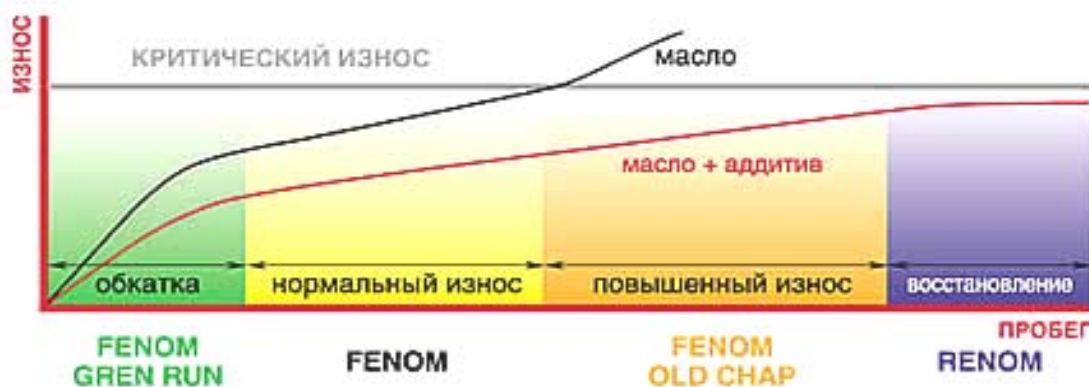
Москва, Зеленоград

E-mail: info@labtribo.ru

Рассматриваются эксплуатационные характеристики препаратов трибохимии серии «FENOM», разработанных компанией «Лаборатория Триботехнологии». Препараты применяются в качестве ресурсных аддитивов к смазочным маслам автотранспортной техники, машин и механизмов на разных этапах жизненного цикла техники.

Научно-производственная компания «ЛАБОРАТОРИЯ ТРИБОТЕХНОЛОГИИ» (LT) предлагает автомобилистам, транспортным, машиностроительным и промышленным предприятиям средства повышения надежности автотракторной техники, мототехники, дорожно-строительных машин, механизмов и др.

Компания LT (info@labtribo.ru, www.labtribo.ru, (095) 781-19-11) работает в области трибологии, химмотологии и химических технологий. В настоящее время LT серийно производит и внедряет препараты трибохимии - FENOM/ФЕНОМ (Кондиционеры металла), OLD CHAP (Рекондиционеры- Старый Друг), GREEN RUN (Приработочные/обкаточные составы), RENOM (Восстановительные присадки), автохимию.



Препараты являются противоизносными, противозадирными, антифрикционными композициями- аддитивами (синтетическими, беззольными или малозольными, полностью маслорастворимыми) для автомобильных, промышленных и других смазочных масел. Они применяются для двигателей, трансмиссий, механизмов

транспортной техники с целью повышения износостойкости, ресурса и эксплуатационных показателей на различных этапах их жизненного цикла - «от рождения до старости».

Результаты работ компании ЛТ были представлены на «Международном трибологическом конгрессе-2001» (Вена), конгрессах «Двигателестроители –2003» (С-Петербург), «МехТрибоТранс-2003» (Ростов-на-Дону), конференции «Триботех-2003» (Москва), отмечены золотыми и серебряными медалями на Международных салонах изобретений, инноваций, научных исследований и новых технологий.

Препараты тестируются по стандартным и специальным методикам испытаний: физико-химическим (включая ОЖЕ –спектроскопию и атомно-силовую микроскопию), трибологическим на машинах трения (включая снятие кривых Герси–Штрибека), стендовым-моторным, эксплуатационным на автотехнике.

Компанией ЛТ разработаны, запатентованы, сертифицированы, испытаны и серийно выпускаются препараты:

- **КОНДИЦИОНЕР МЕТАЛЛА FENOM** - синтетическая, беззольная, противоизносная и антифрикционная добавка к минеральным и синтетическим маслам (моторным, трансмиссионным, редукторным, промышленным, гидравлическим), к маслам двухтактных бензиновых и дизельных двигателей, дизельным топливам (для улучшения смазывающих свойств), масляным СОЖ. FENOM добавляется в смазочные масла в количестве 2 – 6 % от объема масла. FENOM организует в зоне трения замкнутый трибохимический цикл “износ-восстановление”: активные компоненты FENOM, продукты износа металла, деструкции масла участвуют в образовании в приповерхностной области металлических поверхностей трения защитного слоя (сотые доли микрометра: 100 - 300 ангстрем), сочетающего упруго-пластичные свойства и стойкость к высоким удельным нагрузкам. FENOM прошел комплексные лабораторные, моторные, эксплуатационные испытания в НИИ и промышленных организациях. Широко применяется при эксплуатации легковых и грузовых автомобилей, мототехники, строительно-дорожной техники, приводной техники, в узлах трения машин и механизмов.

- **FENOM TRANSMISSION** (Кондиционер для трансмиссии автотехники, машин и механизмов). Улучшает эксплуатационные характеристики механических трансмиссий. Повышает трибологические показатели (индекс задира, критическая

УД-III-1

нагрузка, нагрузка сваривания, износ) трансмиссионных масел, упрочняет масляную пленку, обеспечивает работу пар трения в условиях ударно-скоростных нагрузок.

Рекомендован автозаводом «Москвич» (АЗЛК), используется в промышленности.

- **FENOM OLD CHAP ENGINE/ TRANSMISSION** (Рекондиционеры для двигателей и трансмиссий автотехники с большим пробегом (наработкой) – “Старый друг”). Изготовлены по золь-гель технологии. Образуют в зоне трения самовосстанавливающуюся защитную (противоизносную) пленку сложного состава. Повышают несущую способность смазки в увеличенных (изношенных) зазорах пар трения, упрочняют эластогидродинамическую пленку смазки, снижают шум и вибрации. Тестированы в ИМАШ РАН, применяются при эксплуатации автотехники с признаками износа и старения.

- **FENOM GREEN RUN** (Прирабочный состав для двигателя, трансмиссии, редуктора). Повышает качество приработки деталей двигателей, трансмиссий, редукторов при заводской обкатке, в начальный период эксплуатации техники и после ремонта. Обеспечивает безабразивный механизм приработки деталей двигателя со снижением износа и шероховатости поверхностей, критических напряжений в приповерхностном слое металла. Рекомендован Электрогорским институтом нефтепереработки (ЭЛИНП) для обкатки двигателей на начальном этапе работы или после ремонта.

- **FENOM NANODIAMOND GREEN RUN** (Наноалмазная присадка к моторному маслу). Способствует ускоренной, качественной, безабразивной (мягкой) приработке деталей нового двигателя и выходу на номинальный режим; упрочнению и улучшению микроструктуры поверхностей трения; увеличению ресурса двигателя; экономии топлива и масла. Моторные испытания на АвтоВАЗе и Уральском автотранспортном заводе подтвердили эффективность применения наноалмазных присадок в составе моторных масел.

- **RENOM ENGINE / TRANSMISSION** - ремонтно-восстановительные присадки к моторному и трансмиссионному маслу. Защищают от износа, способствуют «лечению» микродефектов поверхностей трения, снижают шум и вибрации. Выполнены на основе синтетических, маслорастворимых, металлоорганических композиций и, что отличает их от «реметаллизантов», не содержат ультрадисперсных порошковых и коллоидных частиц. Испытан ФГУП НИИ Физпроблем, Институтом механизации с/х (ВИМ), Ростокинским ремонтным заводом.

Литература

1. Беклемышев В.И., Махонин И.И. Влияние препарата «Феном» на триботехнические свойства смазочных композиций для ДВС. Сб. трудов. Трибология (том 3). Третья международная конференция «Энергодиагностика и Condition Monitoring» (Газпром, Минтопэнерго, РАН и др.), Н.-Новгород, Россия, 2001 г.
2. Беклемышев В.И., Балабанов В.И., Махонин И.И., Филиппов К.В. Ресурсо-энергосберегающие технологии и продукты для автотранспортной техники. Повышение ресурса колесных пар железнодорожного транспорта и агрегатов автотехники на основе технологий, реализующих «эффект безызносности». Сб. трудов. Международный конгресс «Механика и трибология транспортных систем» (РАН, МПС РФ, Минтранс РФ, Совет по трибологии при РАН, РГУПС и др.), Ростов-на-Дону, Россия, 2003г.
3. Беклемышев В.И., Махонин И.И., Филиппов К.В., Давлетов А.Д. Ресурсосберегающие технологии и препараты «FENOM» для обслуживания двигателей автотехники. Сб. тезисов докладов. Всероссийский конгресс двигателестроителей (Минпромнауки и технологий РФ, ЦНИДИ и др.), Санкт-Петербург, Россия, 2003 г.
4. Препараты «FENOM»: Химмотологический тюнинг автомобиля // Журнал «Масла и автохимия». С-Петербург : Концерн «Нива», 2004 г. , № 6 (14). С. 29.

Иванов М.Г., Калиниченко И.И., Иванов Д.М.

Уральский государственный технический университет, Екатеринбург

E-mail: mig@htf.ustu.ru

Приводятся результаты исследований антикоррозионных и триботехнических свойств новых маслорастворимых ингибиторов коррозии с добавками детонационных наноалмазов (УДА). Показано, добавление УДА и графито-алмазной шихты в композиции приводит к усилению защитного действия. Предложено использование ингибиторов в пленкообразующих ингибированных нефтяных составах (ПИНС). Рассмотрен опыт практического использования ПИНС для антикоррозионной обработки автомобилей.

Одним из направлений повышения надежности автомобильной техники, снижения трудозатрат на техническое обслуживание, текущие и капитальные ремонты является уменьшение общего износа металлоизделий за счет сокращения потерь на трение и коррозию. Для автомобильного транспорта характерно использование агрессивных средств и условий, когда изделия эксплуатируются при одновременном воздействии агрессивной среды и больших механических нагрузок, т.е. факторов, способствующих коррозии. Вследствие коррозии теряется большое количество металла, на восполнение которого в автомобилестроении расходуется до 50 % ежегодно производимого металла.

Эффективным средством для этого служат пленкообразующие ингибированные нефтяные составы (ПИНС). ПИНС – это средство временной противокоррозионной защиты на основе высокомолекулярных пленкообразующих нефтепродуктов с добавками ингибиторов коррозии и растворителей [1]. В качестве ингибиторов коррозии, как правило, используют комбинированные ингибиторы хемосорбционного типа (сульфонаты щелочноземельных металлов, соли аминов) и ингибиторы адсорбционно-экранирующего действия (ланолин, окисленный петролатум и т.д.).

В настоящей работе в качестве ингибиторов для ПИНС предложены маслорастворимые супрамолекулярные координационные соединения металлов II и III группы, полученные по оригинальной методике [2]. Защитная эффективность синтезированных ингибиторов коррозии (ИК) составляла:

по ГОСТ 9.506-87 «Ингибиторы коррозии в водонефтяных средах» при дозировке 100 мг/л и общей минерализация среды 128,6 мг/л (CaCl_2 , MgCl_2 , NaCl , CaSO_4) – 87 %;

в 0,5 М NaCl при содержании 10 % в И-20А – 98-99 % (312 часов).

Проведено экспериментальное исследование влияния добавок продуктов детонационного синтеза (наноалмазов УДА, графито-алмазной шихты ГШ) на защитные свойства комплексов. Для оценки влияния наноматериалов использовали электрохимические потенциодинамические измерения. Анодные поляризационные кривые антикоррозионных препаратов с добавками УДА и ГШ свидетельствуют о торможении анодного процесса ионизации металла в обоих случаях. Для обоих типов исследованных составов наблюдался сдвиг стационарного потенциала в положительную область, что свидетельствует о преимущественно анодном контроле коррозионного процесса (табл. 1).

Таблица 1. Компромиссные потенциалы Ст20 под пленками растворов ингибитора в И-20А (электролит –3 % хлорида натрия и 0,5 % бикарбоната натрия)

	Без защиты	10 % ИК	10 % ИК + 0,1 % УДА	10% ИК + 0,1 % ГШ
$E_{кор}, В$	-0,58	-0,42	-0,38	-0,32

Отличительной особенностью синтезированных маслорастворимых супрамолекулярных комплексов являются их хорошие триботехнические характеристики (табл. 2).

Таблица 2. Коэффициенты трения (выборка по ступенькам нагружения, общим для всех смазок) и нагрузка задира смазок 1-4 и базовой И-12А

Нагрузка, Н	Образцы смазок				
	И-12	1	2	3	4
1000	0,039	0,030	0,042	0,036	0,031
1500	0,043	0,026	0,032	0,030	0,026
Среднее	0,041	0,027	0,037	0,033	0,028
Нагрузка задира, Н	1500	4250	3500	3500	2250

- 1 - И-12А+ 2% ИК
- 2 - И-12А+ 2% ИК + 0,026% УДА
- 3 - И-12А+ 2% ИК + 0,052% УДА
- 4 - И-12А+ 2% ИК + 0,104% УДА

УД-III-2

Основываясь на высоких ингибирующих и смазочных свойствах комплексов, разработаны антикоррозионные препараты для подавления коррозии во внутренних полостях кузовов легковых и грузовых автомобилей, автобусов, тракторов, строительных и сельскохозяйственных машин, предназначенных как для профессионального применения, так и индивидуального использования.

Препараты (торговая марка - «СУПРА-ЩИТ») малотоксичны, не обладают кожно-раздражающим действием, имеется сертификат Государственного Комитета Санитарно-Эпидемиологического надзора России. Важным преимуществом «СУПРА-ЩИТ») является также и то, что автомобиль перед обработкой не требует привычной предантикоррозионной подготовки. Не требуется предварительная подготовка поверхности, не нужна сушка.

Обсуждается опыт обработки автомобилей препаратами «СУПРА-ЩИТ» на станциях антикоррозионной обработки г. Екатеринбурга.

Литература

1. Богданова Т.И., Шехтер Ю.Н. Ингибированные нефтяные составы для защиты от коррозии. М. :Химия, 1984. 248 с.
2. Ингибитор коррозии черных металлов: Патент РФ.№ 2197563, МКП С 23 F 11/02 / Иванов М.Г.

УД-III-3

**МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОЕ ХРОМИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ
ОСНАСТКИ**

Корнопольцев Н.В., Корнопольцев В.Н., Рогов В.Е.

Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ

E-mail: bip@bsc.buryatia.ru

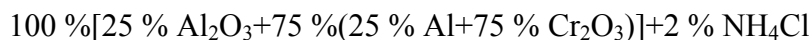
Предложен способ металлтермического упрочнения деталей машин и технологической оснастки для переработки полимеров и материалов на их основе. Разработанный метод позволяет получать на поверхности углеродистых сталей слой карбидов хрома высокой твердости и использовать насыщающую шихту более 20 раз.

Химико-термическая обработка (ХТО) находит широкое применение для защиты деталей машин от износа и коррозии, в частности, деталей автотранспорта, подверженных воздействию выхлопных газов, температуры, атмосферного влияния и охлаждающих жидкостей, а также упрочнения рабочих поверхностей прессформ, используемых при переработке полимеров. Диффузионное хромирование углеродистых сталей обеспечивает высокую поверхностную твердость и защиту от химических реагентов. Однако, насыщающие порошки хрома, феррохрома и галогениды хрома дороги и дефицитны.

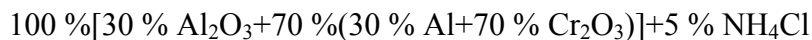
Металлотермический метод получения диффузионных покрытий [1] позволяет снизить стоимость и трудоемкость приготовления порошковой насыщающей шихты, однако и этот метод не лишен недостатков. По данным [2] насыщающую алюмотермическую смесь для получения достаточной толщины карбидов хрома возможно использовать всего 2-3 раза. В работе [1] предлагается регенерация смеси добавкой 3-5 % алюминия от общего веса для восстановления частично окислившегося хрома или 30 % свежей шихты после двукратного использования. Установлено, что регенерация отработанной шихты алюминием приводит к алитированию стальных изделий, а регенерация добавлением свежей смеси – к появлению избыточного количества порошковой шихты. Так, за три – четыре режима регенерации количество шихты удваивается. В основном, снижение реакционной способности насыщающей смеси происходит за счет снижения концентрации хрома, величина которого ограничена балластной добавкой Al_2O_3 , который вводится в состав в количестве от 25 до 30 %.

УД-III-3

Для алюмотермического хромирования инструментальных сталей предложен состав [3]:



Для диффузионного хромирования из пасты предлагается состав [4]:



В приведенных рецептах в качестве восстановителя используется порошок алюминия марки АПС-1.

Совмещенный процесс, без предварительного восстановления смеси, по предлагаемым рецептам невозможен, так как в процессе реакции развивается высокая температура (до 1600 К), что приводит к спеканию шихты. Раздельный процесс с предварительным восстановлением смеси приводит к неоправданным потерям тепла.

Нами предложен состав для совмещенного процесса, в котором из-за ограниченного содержания алюминия температура не развивается выше 1350 К, а исключение из состава шихты балластной добавки обеспечивает необходимую концентрацию хрома.

Первоначальный состав для термодиффузионного хромирования:



Детали размещаются в тигле, исключение их контакта между собой стенками тигля обеспечивается шихтой. Тигель с плавким затвором помещают в муфельную печь, нагретую до 1250 К. Процесс алитирования при этих условиях будет кратковременным, а экзотермическая реакция восстановления хрома повышает температуру в тигле до 1300-1400 К, что обеспечивает интенсификацию процесса осаждения и диффузию хрома на стальные поверхности. Детали из углеродистой стали при температуре 1320-1370 К в течение 4-5 часов покрываются твердым покрытием, толщиной 25-35 мкм.

В процессе окислительно-восстановительной реакции восстанавливается только та часть порошка окиси хрома, которая контактировала с частицами алюминия. Использовали низкодисперсный порошок алюминия марки ПА-4. Поэтому после первой садки шихта имеет определенную концентрацию хрома и окиси хрома. Добавление к отработанной шихте алюминиевого порошка приводит к частичной регенерации состава. Однако, в реакции восстановления окиси хрома участвует не весь алюминий, часть его остается в шихте в свободном виде, а на стальной поверхности формируется хромо-алитированный слой, препятствующий образованию карбидов хрома на углеродистой стали.

Для полного окисления алюминия необходим контакт частиц с окисью хрома, что достигается путем изготовления специальных гранул, приготовленных на основе

неорганических связующих. Экспериментально обнаружено, что из большого числа связующих лучшими оказались борная кислота, бура, двуххромовокислый аммоний и хлористый натрий.

Состав 60 % Cr_2O_3 +30 % Al +10 % $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ замешивали на воде, подогревали и формировали гранулы размером 0,5-1,5 мм. Установлено, что исключение контакта алюминия со стальной поверхностью обеспечивает более высокую чистоту деталей.

Так как гравюра прессформы для производства резинотехнических изделий (РТИ) должна иметь высокую чистоту поверхности и не взаимодействовать с резиной при температуре вулканизации, порошок алюминия в чистом виде вводить в шихту не целесообразно.

Диффузионное хромирование является наиболее перспективным методом упрочнения прессформ для производства РТИ. Для карбидного слоя характерно отсутствия адгезии и взаимодействия с горячей резиной. При определенных условиях проведения процесса возможно получать заданные по толщине и твердости покрытия. Предварительное нанесение водной суспензии окиси хрома на поверхность прессформы позволяет получать чистые поверхности, а введение гранул в свежую шихту обеспечивает получение твердых покрытий. Для регенерации в шихту необходимо вводить 6÷7 % гранул и 1-1,5 % хлористого аммония. При многократном использовании шихты в ней накапливается окись алюминия. Для обеспечения одинаковой концентрации по хрому количества вводимых гранул необходимо увеличивать на 1-1,2 %.

Опыт эксплуатации свидетельствует, что после 20-ти кратного использования шихты она не теряет насыщающей способности. Прессформы имеют белый цвет и не корродируют при эксплуатации и хранении. Гравюра легко полируется до суперфиниша алмазной пастой. Эксплуатация прессформ показала высокую эффективность металлотермического метода хромирования с регенерацией шихты гранулами, содержащими восстановитель и окислитель.

Литература

1. Л.С. Ляхович и другие. Металлотермический метод получения диффузионных покрытий. – В сб. «Структура и свойства металлов и сплавов», Минск. – 1974.
2. Г.В. Борисенок и др. Исследования истощаемости алюмотермической смеси для диффузионного хромирования. – В сб. «Металловедение и термическая обработка», Вып. 8, Минск. – 1978.
3. Е.И. Бельский и др. Алюмотермическое упрочнение инструментальных сталей. – В сб. «Тезисы докладов II Всесоюзной научной конференции». – Минск. – 1978.
4. В.Г. Ворошин и др. Химико-термическая обработка металлов. – Вып. 6. – Минск. – 1978.

Руднев В.С., Яровая Т.П., Недозоров П.М., Богута Д.Л., Чалый И.С.

Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток

E-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru

Приведены данные по стойкости к истиранию, толщинам, фазовому составу, смачиванию водой, маслостойкости, пористости анодных слоев, сформированных на сплаве алюминия плазменно-электролитическим методом в боратном водном электролите. Совокупность полученных результатов позволяет рекомендовать разработанный способ для формирования защитных оксидных слоев в промышленных условиях.

Твердое, толстослойное анодирование алюминия и его сплавов широко применяют с целью повышения срока службы изделий, эксплуатируемых в условиях трения, механического износа. Альтернативой данной технологии является метод формирования оксидных слоев в водных электролитах при напряжениях электрических пробоев. В научно-технической литературе этот метод называют микроплазменным, микродуговым или плазменно-электролитическим оксидированием, осаждением или обработкой (далее ПЭО). Причем, износостойкие ПЭО-покрытия формируются преимущественно при применении переменной анодно-катодной поляризации и связаны с образованием в оксидной структуре сплошной прослойки, состоящей из высокотемпературных фаз оксида алюминия γ -, η - Al_2O_3 или α - Al_2O_3 .

В большинстве известных ПЭО-способов основными компонентами водных электролитов являются метасиликат натрия и КОН или NaOH. Величина pH растворов обычно не ниже 10. Обработку проводят при переменной анодно-катодной поляризации с частотами следования импульсов от нескольких до сотен Гц. На алюминии и его сплавах, в зависимости от параметров обработки, состава электролита, природы сплава формируют слои толщиной в десятки микрон, включающих в состав, наряду с фазами Al_2O_3 , муллит или оксиды кремния. При определенных условиях формируют слои, стойкие к механическим воздействиям.

Действием электрических разрядов локально, в окрестностях каналов пробоев, реализуются высокие перепады температур и давлений. Образование высокотемпературных фаз Al_2O_3 связывают как с интенсификацией пробоями фазовых переходов внутри слоев, так и с термолизом в окрестностях каналов пробоев компонентов электролита, в т.ч. гидроксидов алюминия и коллоидных частичек, содержащих

аквакомплексы алюминия. Наличие соединений алюминия в объеме электролита определяется интенсивным массопереносом в каналах электрических пробоев.

Водные растворы борной кислоты и её солей относятся к электролитам, в которых на доискровой стадии формируются качественные оксидные пленки барьерного типа. Пробои последних при повышении напряжения вызовут протекание выше описанных процессов. Кроме того, следует учитывать, что образующийся при пробойных явлениях оксид бора может играть роль низкотемпературного флюса (температура плавления ~ 450 °С) и способствовать фазовым переходам оксида алюминия. Учитывая вышеизложенное, мы исследовали свойства ПЭО-покрытий на сплавах алюминия, формируемых в водных электролитах на основе борной кислоты и её солей.

Стойкость сформированных слоев на алюминиевых сплавах к механическим воздействиям оценивали на собранной установке, моделирующей торцевое трение. Образец с покрытием совершал возвратно-поступательное движение с шагом 1 см 30,7 раз в 1 мин под торцом из вольфрамовой проволоки диаметром 0,1 см. Давление торца на образец составляло 8,7 МПа. О разрушении покрытия судили по резкому уменьшению электрического сопротивления контакта торец-покрытие-металл. Если в течение 2-х часов покрытие не протиралось, испытания прекращали.

Использовали источники тока, позволяющие подавать на обрабатываемый металл как постоянный, импульсный, однополупериодный выпрямленный ток одной полярности, так и переменный. В последнем случае применяли ток промышленной частоты или использовали специально собранный, управляемый компьютером тиристорный агрегат, позволяющий подавать анодно-катодные импульсы с регулируемыми величинами токов и длительностей.

Таблица 1. Влияние формы тока формирования на характеристики покрытий на сплаве АМг5. Условия формирования: $i = 15 \text{ А/дм}^2$, $t = 2 \text{ часа}$.

№	Форма тока	Толщина, мкм	Кристаллическая фаза, высоты характерных пиков, см	Время истирания
1.	Импульсный однополярный (тиристорный агрегат).	34	$\gamma(\eta)\text{-Al}_2\text{O}_3$. 5,9; 7,6; 2,7.	~20 с
2.	Однополупериодный выпрямленный, 50 Гц	48	$\gamma(\eta)\text{-Al}_2\text{O}_3$. 13; 8,9; 8,4.	~10 с
3.	Переменный, промышленной частоты 50 Гц.	55	$\gamma(\eta)\text{-Al}_2\text{O}_3$. 13; 9,1; 8,2.	>2 час
4.	Анодно-катодный, $\tau_a = \tau_k = 0,04 \text{ с}$	48	$\gamma(\eta)\text{-Al}_2\text{O}_3$. 5, 9; 6,0; 1,7.	>2 час

УД-III-4

Выполненные исследования показали (таблица 1), что при всех формах тока формируемые на сплавах алюминия покрытия содержат значительные количества кристаллических фаз γ -, η - Al_2O_3 или α - Al_2O_3 . Однако, только наличие катодной составляющей в токе формирования приводит к образованию стойких к истиранию слоев, вследствие образования в толще покрытия сплошной прослойки износостойкой фазы.

В промышленных условиях одним из важных факторов является диапазон рабочих температур электролита. Эксперименты показали, что боратные электролиты позволяют формировать износостойкие покрытия при температурах раствора до 80 – 90 °С, таблица 2.

Таблица 2. Влияние температуры электролита на характеристики покрытий на сплаве АМг5. Условия формирования: переменный ток промышленной частоты 50 Гц, $i = 15 \text{ А/дм}^2$, $t = 2$ часа.

№	Температура, °С	Толщина, мкм	Кристаллическая фаза, высоты характерных пиков, см	Время истирания
1.	25	55	$\gamma(\eta)\text{-Al}_2\text{O}_3$. 13,0; 8,9; 9,2.	>2 час
2.	85	72	$\gamma(\eta)\text{-Al}_2\text{O}_3$. 10,2; 8,8; 6,1.	>2 час

Пленки имеют сдвинутый в гидрофобную область гидрофильно-гидрофобный баланс, таблица 3. Масло самопроизвольно растекается по поверхности и впитывается слоями. Т.е. покрытия легко наполняются маслами. Последнее, с одной стороны, может заметно повысить защитные свойства слоев, в т.ч. износостойкие, а с другой, указывает на высокую адгезию к покрытиям гидрофобных лакокрасочных материалов. Расчеты, выполненные на основе данных по маслостойкости, дают относительно низкую величину объемной пористости формируемых слоев.

Таблица 3. Краевой угол смачивания водой θ , маслостойкость M и рассчитанная величина объемной пористости B покрытий на сплаве АМг5.

θ , градусы	M , г/см ²	B , %
61 ± 6	$1.4 \cdot 10^{-4}$	6.1

Электролиты на основе борной кислоты или её солей экологически приемлемы, позволяют получать покрытия в широком температурном интервале. Электролит характеризуется высокой рабочей емкостью. Формируемые слои имеют удовлетворительные защитные свойства. Совокупность описанных качеств позволяет рекомендовать предлагаемый способ для применения в промышленности, в т.ч. автомобилестроении.

УД-III-5

**ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА ИЗДЕЛИЙ ИЗ
АЛЮМИНИЯ И ТИТАНА ПОД ЛКП**

Руднев В.С., Яровая Т.П., Недозоров П.М., Онищенко Д.В.

Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток

E-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru

Плазменно-электролитическая обработка (ПЭО)– воздействие в электролитах на изделие электрическими разрядами. В литературе также приняты названия анодно-искровая, микроплазменная, микродуговая обработка, оксидирование или осаждение. Состав и характеристики формируемого поверхностного оксидного слоя зависят от природы обрабатываемого металла, состава водного электролита, длительности и электрических условий процесса.

Нами предложен экологически приемлемый электролит и режимы для ПЭО-формирования, преимущественно на поверхности изделий из алюминия, титана и их сплавов, подслоя под ЛКП. Без ЛКП сформированные слои защищают изделия от атмосферной коррозии, придают им декоративный вид, по основным характеристикам соответствуют оксидным пленкам, получаемым доискровым анодированием в серно-кислотном электролите при комнатной температуре. На технологию получен патент [1].

Предлагаемый электролит, изделия с покрытиями прошли разнообразные лабораторные, заводские, натурные, межведомственные испытания, в том числе санитарно-гигиенические. Токсико-гигиеническая и экологическая экспертизы показали, что электролит, его пары, образующиеся гальваношламы малотоксичны, не обладают кожно-раздражающим, кожно-аллергическим действием. По результатам экспертизы электролит отнесен к веществам 4 класса опасности, разрешен его слив после разведения водой, в общегородскую канализацию.

Накоплен положительный опыт применения технологии в промышленных условиях. Так, с 1990 года эксплуатируется участок на экспериментальном заводе СКБ САМИ ДВО РАН, рис. 1. Согласно отзыву этого предприятия, замена технологии химического оксидирования в хромовокислом электролите на описываемую, в качестве подслоя под краску, привела как к отсутствию опасных стоков, так и к двукратному увеличению срока службы морской глубоководной аппаратуры. Причем аппаратура, включающая в состав алюминиевые полые корпуса с защитными покрытиями, эксплуатируется в условиях периодического нахождения в морской воде под высоким

УД-III-5

гидростатическим давлением с последующей транспортировкой на открытых корабельных палубах.

По отношению к сернокислотной доискровой технологии, описываемая технология позволяет: отказаться от ряда операций в технологической цепи; формировать покрытия на всех сплавах алюминия, включая литейные, на изделиях из разнородных сплавов алюминия со сварными швами и клепаными соединениями; обрабатывать как сплавы алюминия, так и сплавы титана. Электролит имеет высокие стабильность, ресурс работы, рассеивающую способность. Использование технологии позволяет сократить площади, занимаемые оборудованием, улучшить экологическую обстановку и культуру производства в целом. Для формирования покрытий может быть использован тиристорный агрегат.

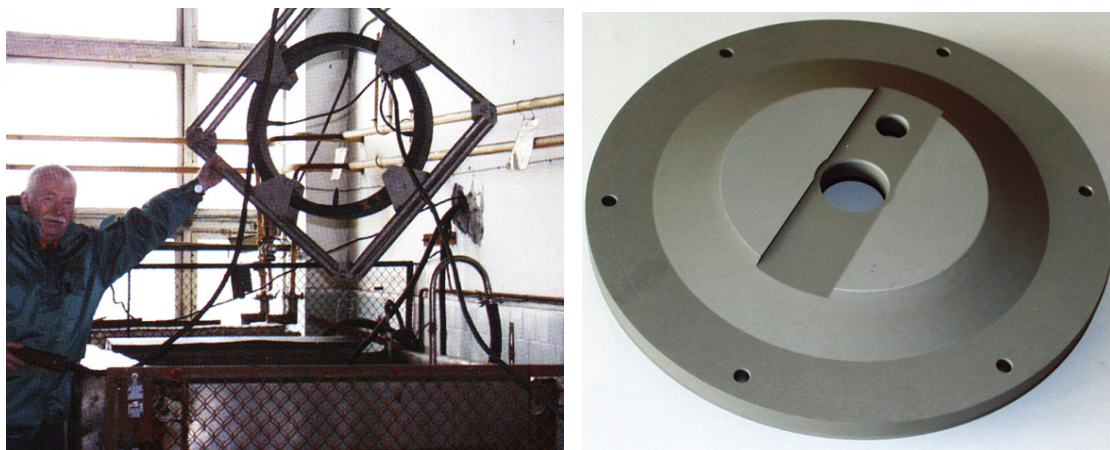


Рис. 1. [2]. Участок в СКБ САМИ ДВО РАН и изделие с покрытием.

Отметим основной недостаток рассматриваемой технологии по отношению к доискровой сернокислотной – более высокие энергозатраты. Однако, достоинства способа нивелируют этот недостаток.

Режим формирования покрытий смешанный. На первой стадии гальваностатический (плотность тока от 1 до 10 А/дм²), затем потенциостатический. Источник тока должен обеспечивать плавное регулирование напряжения на ванне от 0 до 360 В. Для формирования покрытий может быть использован тиристорный агрегат. Имеем возможность поставить агрегат, управляемый персональным компьютером, выполняющий контроль над процессом без участия работника.

Длительность обработки зависит от природы сплава, назначения покрытия и находится в пределах от нескольких до 30 минут. Толщины формируемых слоев от нескольких до 20 мкм.

Покрытия имеют сдвинутый в гидрофобную область гидрофобно-гидрофильный баланс, что обеспечивает высокую адгезию к покрытиям лаков и красок на масляной основе, полимеров, рис.2.

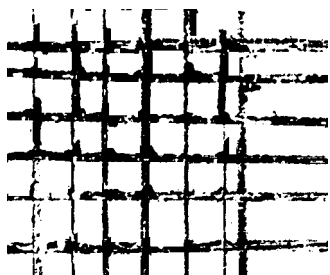


Рис. 2. Результат заводских испытаний адгезии краски к покрытию методом нанесения рисок.

Испытания покрытий в климатических камерах в жестких и особо жестких условиях, в т.ч. с испытанием тепло-, холодо- и влагоустойчивости и воздействия морского тумана, испытания в камере агрессивных газов показали высокую устойчивость покрытий. По результатам испытаний заключено, что покрытия перспективны для изделий всеклиматического исполнения.

Высокую устойчивость покрытий к атмосферной коррозии подтверждают результаты 3-х годичных испытаний образцов с покрытиями на сплавах АМг5М и АМцМ в прибрежной полосе Японского моря (5 м до воды). Через три года покрытия не изменили внешнего вида, на поверхности не наблюдали следов коррозионных разрушений.

Покрытия были испытаны на устойчивость к щелевой коррозии, рис. 3.

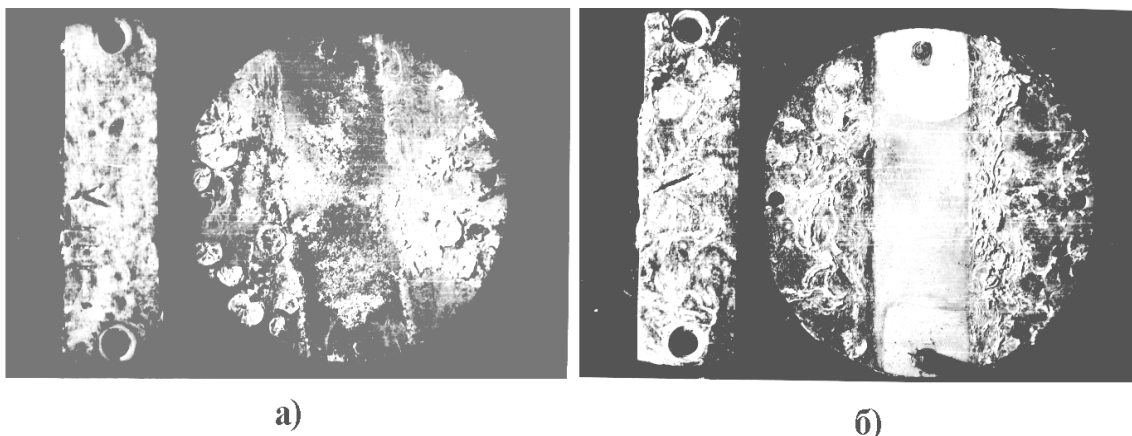


Рис. 3. Вид образцов из сплава В 95 с покрытиями после годичной экспозиции в морской воде

УД-III-5

Испытания проводили в течение года на глубине 2 м в Японском море, б. Рында. На образце с пленкой, полученной по сернокислотной технологии (а), видны коррозионные разрушения, в то время как покрытия, сформированные по описываемому способу (б), сохранили целостность.

Были получены данные по влиянию на свойства покрытий перепадов давлений 1-600 атмосфер, перепадов температур, в т.ч. нагрев до 250 °С – резкое охлаждение в жидком азоте. Сделан вывод, что формируемые по предлагаемому способу покрытия имеют высокие прочность и пластичность, термоциклическую устойчивость и могут служить в качестве защитных при эксплуатации изделий в сложных условиях.

Отметим, что предлагаемый способ позволяет проводить повторную обработку изделия по ранее нанесенному покрытию.

Таким образом, предлагаемый способ позволяет наносить на изделия из алюминия и его сплавов, титана и его сплавов защитно-декоративные покрытия. Нанесенные слои характеризуются высокой адгезией к краскам и лакам. Комбинированный слой покрытие – краска (лак) надежно защищает изделие от атмосферной коррозии.

Полагаем, что описанный способ нанесения оксидных слоев, свойства таких структур могут быть использованы в автомобилестроении.

Литература

1. Патент 2061107 России, МКИ С 25 Д 11/06. Способ микродугового получения защитных пленок на поверхности металлов и их сплавов / Руднев В.С., Гордиенко П.С., Курносова А.Г., Орлова Т.И.- Заявл. 17.07.91. Оpubл. 27.05.96.- Бюлл. № 15.
2. Рекламный проспект СКБ САМИ ДВО РАН.

СРЕДСТВА ДЛЯ БЕРЕЖНОГО УХОДА ЗА АВТОМОБИЛЕМ

Савинцева С.А.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск**E-mail: sofia@che.nsk.su*

В ИНХ СО РАН разработаны технические моющие средства (ТМС), предназначенные для очистки различных поверхностей от нефтепродуктов, пыли, сажи, металлической и полимерной стружки, смазочно-охлаждающих жидкостей, абразивных паст, смазок, используемые при очистке оборудования на станкостроительных, металлургических, радиотехнических, транспортных, ремонтных и других предприятиях. Энергосберегающие, нетоксичные ТМС, не содержащие серу, галогены, азот, могут быть использованы в виде эмульсионного или водного раствора. Специально для ухода за автомобилем разработан набор средств.



1. «ЁРШ-КОКТЕЙЛЬ»

Мытье двигателя, особо загрязненных деталей и снятие эксплуатационных и консервационных смазок.

- Удаляет из труднодоступных мест консервационные, застаревшие и осмолившиеся смазки, продукты износа и коррозии и другие загрязнения.

УД-Ш-6

- Безвреден для сальников, прокладок, деталей из пластмасс и других материалов.

2. «ЁРШ-БЛЕСК»

Мытье наружных элементов автомобиля: кузова, дисков колес, несильно загрязненных деталей моторного отсека.

- Применим для любых автомобильных покрытий.
- Изготовлен из мягких сбалансированных моющих веществ, способных к биоразложению, содержит специальные добавки, которые смягчают воду и усиливают моющий эффект.

3. «ЁРШ-МОТОРЛОСК»

Промывка масляной системы двигателя перед заменой масла.

- Совместим с любыми минеральными и синтетическими маслами.
- Не взаимодействует с присадками. Безвреден для сальников и прокладок.
- Растворяет отложения на внутренних поверхностях масляной системы.
- Удаляет из узких каналов и застойных зон продукты износа и коррозии.
- Увеличивает эффективность системы смазки и срок службы двигателя.

4. «ЁРШ-САЛОН»

Отмывка салона автомобиля.

- Моет элементы салона из любых материалов: пластмассы, стекла, металла, резины, натуральных и синтетических тканей, кож и кожзаменителей, поливинилхлоридных пленок и т.д.
- Изготовлен из мягких сбалансированных моющих веществ, подверженных биоразложению, содержит специальные добавки, которые смягчают воду и усиливают моющий эффект.

УД-IV-1

**ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРАМИ ДОРОЖНЫХ
БИТУМОВ**

Соколов А.Б., Леванова С.В.

Самарский государственный технический университет, Самара

E-mail: kinterm@samgtu.ru

Одной из наиболее острых проблем как в области ремонта и содержания дорог, так и в области их строительства и реконструкции, является проблема качества дорожного битума. К сожалению, битум, поступающий с нефтеперерабатывающих заводов, в ряде случаев не удовлетворяет требованиям стандарта, в том числе по таким важным показателям, как температура размягчения, хрупкости, растяжимости. Поэтому первоочередной задачей нужно считать обеспечение дорожного хозяйства битумом, полностью удовлетворяющим требованиям стандарта.

Перспективным методом получения дорожных покрытий высокого качества является применение для приготовления асфальтовых покрытий полимерно-битумного вяжущего (ПБВ). Подбором состава полимерной композиции можно получить комплекс требуемых характеристик: температура размягчения, температура хрупкости, растяжимость, адгезия. Состав полимерной композиции зависит от исходного сырья. В некоторых случаях может потребоваться введение нескольких видов добавок. Состав композиции и его количество, вводимое для модификации битума, должны быть увязаны с технологичностью процесса и ценовыми характеристиками.

Цель данной работы состояла в адаптации существующей методики по применению полимерно-битумного вяжущего (на основе дивинил – стирольного термоэластопласта) при строительстве асфальто – бетонных покрытий (методика СоюздорНИИ) к сырью региональных нефтеперерабатывающих заводов (Сызранского, Куйбышевского и Новокуйбышевского).

Методические рекомендации СоюздорНИИ предусматривают применение на стадии растворения ДСТ различных растворителей – бензина, керосина, сольвента. Нами было предложено растворять ДСТ в гудронах и использовать полимерно – гудронный концентрат как добавку в битум. Время полного растворения ДСТ в гудроне составляет 1-1,5 часа. Преимуществом данного метода является то, что в качестве сырья можно использовать битум и гудрон с широкими интервалами показателей (вязкость, пенетрация).

УД-IV-1

Были проведены эксперименты по отработке оптимальных составов модифицированных дорожных битумов. В качестве сырья использовали гудрон и битум со следующими показателями: гудрон – вязкость условная в интервале от 13 до 35 с; битум с пенетрацией при 25 °С в интервале от 70 до 120, температура размягчения в интервале от 42 до 52 °С. Навеску модификатора растворяли в гудроне в течение 1,5 часов и затем полученный раствор в определенных пропорциях смешивали с исходным битумом и анализировали по стандартным методикам. В результате получен модифицированный дорожный битум со следующими показателями:

- температура размягчения +44 ÷ +50 °С
- пенетрация при 25 °С 90 ÷ 130
- растяжимость при 25 °С 95 ÷ 120
- растяжимость при 0 °С 33 ÷ 57
- температура хрупкости минус 38 ÷ 40 °С
- сцепление с мрамором соответствует образцу № 2.

По результатам работы был разработан математический аппарат - уравнения, позволяющие рассчитать количество 10 %-ного раствора ДСТ в гудроне для приготовления модифицированного дорожного битума, с заданными характеристиками, а также рассчитать характеристики получаемого модифицированного битума, исходя из показателей качества сырья (вязкость условная гудрона, пенетрация исходного битума).

Была определена оптимальная концентрация ДСТ в модифицированном дорожном битуме – 1 % масс. Предложена принципиальная технологическая схема для приготовления модифицированного дорожного битума.

**ОРГАНИЧЕСКИЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ДОРОЖНОГО СТРОИТЕЛЬСТВА
ИЗ СМЕСЕЙ БУРОГО УГЛЯ, НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ
И ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ**

Шарыпов В.И., Барышников С.В., Береговцова Н.Г., Кузнецов Б.Н.

Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

E-mail: sharypov@krsk.info

Разрабатываемая технология получения органических связующих включает термическое растворение в нефтяном остатке смеси бурого угля и отходов синтетических полимеров с последующим крекингом продуктов термопревращения в среде водяного пара. Основными продуктами процесса являются органические связующие для дорожного строительства, побочными – компоненты моторного топлива. Преимущества данной технологии по сравнению с традиционными, существующими в настоящее время процессами, связаны с возможностью замены от 35 до 50 % вес. нефтяных битумов на дешевый бурый уголь; улучшением качества дорожного покрытия и его долговечности при одновременной утилизации отходов пластмасс.

Для получения органических связующих для дорожного строительства разрабатывается технология, основанная на интеграции процессов термического растворения бурого угля в нефтяных остатках при 350–380 °С, и крекинга продуктов термопревращения в среде водяного пара при 400-420 °С и давлении не выше 5 атм [1].

По сравнению с традиционными процессами получения органических связующих для дорожных покрытий разрабатываемая технология имеет следующие преимущества: возможность замены от 35 до 50 % вес. нефтяных гудронов, используемых в качестве связующих для дорожного покрытия, на дешевый бурый уголь, улучшение качества связующих материалов; получение дистиллятных углеводородных фракций в качестве побочных продуктов, представляющих интерес для производства компонентов моторных топлив.

Цель настоящей работы заключалась в экспериментальном исследовании влияния добавок полимерных материалов на основные показатели процесса получения связующих материалов по разрабатываемой технологии, их качественные характеристики.

Опыты по терморазложению угля проводили во вращающихся автоклавах емкостью 0,25 л. В экспериментах использовали бурый уголь Бородинского месторождения, остаток дистилляции западно-сибирской нефти ($T_{кип} > 350^\circ\text{C}$), промышленные образцы полиэтилена, атактического полипропилена, резины на основе

УД-IV-2

бутадиен-стирольного каучука. В качестве катализатора использовали рудный образец, содержащий, в основном, соединения железа в форме гематита. Образец предварительно подвергали механохимическому активированию [1].

Показано, что в процессе терморастворения бурого угля в нефтяном остатке добавки синтетических полимерных материалов в количестве от 5 до 80 % от веса смеси уголь - нефтяной остаток увеличивают степень конверсии угля в газообразные и растворимые в спирто-бензоле продукты [2, 3]. При температуре процесса 350 °С продукты превращения представлены, в основном, высококипящими фракциями.

Основные показатели терморастворения угля в нефтяном остатке в присутствии атактического полипропилена представлены в табл. 1. Выход дистиллятных и

Таблица 1

Показатели терморастворения бурого угля в нефтяном остатке в присутствии 20 % масс. атактического полипропилена при 350 °С

Показатели	% масс.
ВЗЯТО:	
Бурый уголь	41.4
Нефтяной остаток	35.6
Атактический полипропилен	20.0
Катализатор	3.0
ИТОГО:	100
ПОЛУЧЕНО:	
Газообразные продукты:	7.9
Фракция, выкипающая до 200 ⁰ С	10.2
Остаток после отгонки фр. < 200 ⁰ С	81.9
ИТОГО:	100

газообразных продуктов резко возрастает при температуре процесса выше 380 °С. Газообразные продукты состоят из оксидов углерода, углеводородных газов и сероводорода (<0.5 % масс.). Добавление синтетических полимеров к реакционной смеси приводит к увеличению содержания в газе низших углеводородов. Фракция с $T_{кип}$ до 200 °С имеет низкое содержание серы (до 0.2 % масс.) и представлена, в основном, парафинами и олефинами, строение которых определяется типом используемого полимера.

УД-IV-2

Остаток дистилляции жидких продуктов терморастворения угля был подвергнут термическому крекингу в среде паров воды. Катализатором в этом процессе выступают оксиды железа, вводимые в состав реакционной смеси на стадии терморастворения. Результаты изучения процесса парового крекинга высококипящей фракции продуктов терморастворения бурого угля в присутствии полипропилена представлены в табл. 2. Остаток дистилляции, включающий в свой состав высококипящие

Таблица 2

Показатели процесса парового крекинга остатка терморастворения бурого угля при 400 °С

Показатели	% масс.
ВЗЯТО:	
Остаток термораств. бурого угля	66.7
Вода	33.3
ИТОГО:	
100	
ПОЛУЧЕНО:	
Газообразные продукты	4.3
Фракция, выкипающая до 200 ⁰ С	34.8
Фракция, выкипающая от 200 ⁰ С до 400 ⁰ С	11.3
Остаток	49.6
ИТОГО:	
100	

продукты (> 400 °С), катализатор, перешедшую в растворимое состояние органическую часть угля, был испытан в качестве органических связующих для дорожного строительства.

В таблице 3 представлены некоторые характеристики получаемых связующих материалов. Из полученных результатов следует, что увеличение температуры процесса приводит к росту концентрации асфальтенов и снижению содержания масел. Максимальное содержание смол найдено в продуктах, полученных при 400 °С. Одновременно уменьшается показатель “глубина проникания иглы”, т.е. растет вязкость продуктов. Увеличение температуры процесса сопровождается превращением масел в асфальтены и смолы. Высокие температуры инициируют реакции превращения смол в асфальтены, что приводит к резкому увеличению вязкости продуктов.

УД-IV-2

Результаты испытаний показывают, что полученные при 400-420 °С битумы удовлетворяют требованиям ГОСТ для нефтяных битумов.

Таблица 3.

Влияние температуры процесса парокрекинга продуктов терморастворения угля на некоторые характеристики образующихся битумов

Температура процесса, °С	Глубина проникания иглы	Растяжимость, см при 25 °С	Содержание, % масс.		
			Асфальтены	Смолы	Масла
350	250	50	12	25	63
400	150	60	22	30	48
480	87	45	45	20	35

Образующиеся в этом процессе в качестве побочных продуктов углеводородные дистиллятные фракции содержат, в основном, изопарафиновые углеводороды и характеризуются низким содержанием серы. Они могут быть использованы в качестве сырья для производства компонентов моторных топлив.

Литература

1. Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Кузнецов Б.Н. в Сб. научных трудов ИХХТ СО РАН. Красноярск, 2001. С. 228.
2. Шарыпов В.И., Кузнецов Б.Н., Головин А.В. и др. // Химия в интересах устойчивого развития, 1997, Т. 5, с. 201-207.
3. Шарыпов В.И., Дорогинская А.Н., Барышников С.В. и др. Способ получения жидких продуктов из угля. Патент РФ № 2159791, 2000. Бюл. № 33.

УД-V-1

**ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ОТ ПРИМЕСИ СО ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ГАЗА
ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Кипнис М.А., Волнина Э.А., Самохин П.В., Лин Г.И., Розовский А.Я.

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

E-mail: kipnis@ips.ac.ru

Исследована очистка от примеси СО водородсодержащего газа для топливных элементов в реакции селективного окисления СО до СО₂.

В режиме воспламенения поверхности катализатора можно получить остаточное содержание СО ≤ 20 ppm, тогда как в изотермическом реакторе остаточное содержание СО при тех же объёмной скорости и температуре катализатора выше.

Дополнительное снижение содержания СО может быть получено при использовании двухстадийной схемы с доокислением остаточного СО дополнительным кислородом на второй стадии.

Перспективы эксплуатации автомобилей с топливным элементом, использующим окисление Н₂ для получения электроэнергии, делают актуальной проблему получения и очистки Н₂, получаемого из углеводородного сырья, от примеси СО. Высокая чувствительность анодных катализаторов топливных ячеек к СО требует удаления его до уровня менее 20 ppm, что может быть сделано каталитически – окислением СО до СО₂. В данной работе эта реакция изучена в режиме воспламенения поверхности [1, 2] Pt-содержащего катализатора на специально сконструированной установке. Состав реакционной смеси (об. %): 0.9 СО, 0.9 О₂, 17 СО₂, 33 Н₂, 17 Н₂О, остальное – азот, моделировал газовую смесь после риформинга метана и дополнительной конверсии СО водой. Основные особенности установки: измерение *on-line* остаточного содержания СО в сухом газе с точностью до 1 ppm; измерение температуры непосредственно в слое катализатора малоинерционными термодатчиками с точностью до 0.1 °С.

Для перевода реакции в режим воспламенения поверхности катализатора температуру печи поднимали ступенями, выдерживая систему на каждой ступени до установления стационарного состояния. После очередного подъёма на выходе из слоя катализатора (загрузка 0,2 г, высота слоя около 11 мм) в момент времени t_i достигалась критическая температура воспламенения (T_i) и наблюдался самопроизвольный разогрев (протекают экзотермические реакции окисления Н₂ и СО) катализатора на десятки градусов. На рис.1 представлены участки с последовательными ступенями температуры печи: 152, 153, 154 °С. Как видно из рисунка 1, кривые разогрева на выходе из слоя катализатора при температуре печи 152, 153 °С выходят на плато, тогда

УД-V-1

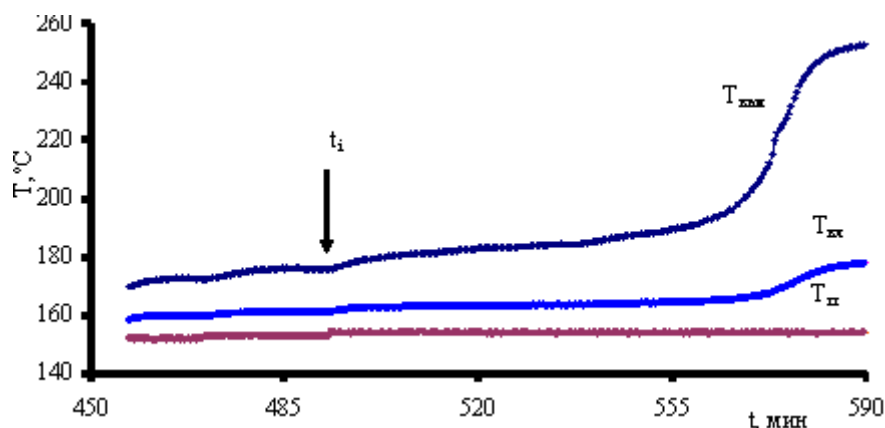


Рис. 1. Изменение температуры на входе ($T_{\text{вх}}$) и выходе ($T_{\text{вых}}$) из слоя катализатора при росте температуры печи ($T_{\text{п}}$) и переходе реакции в режим воспламенения, $1,3 \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$

как кривая разогрева при $154 \text{ }^\circ\text{C}$ характеризуется монотонным ростом с увеличением темпа после примерно часовой выдержки. Соответственно, остаточное содержание CO падает, сначала медленно, а затем резко (рис. 2), и практически полностью, как следует из данных хроматографического анализа, расходуется кислород.

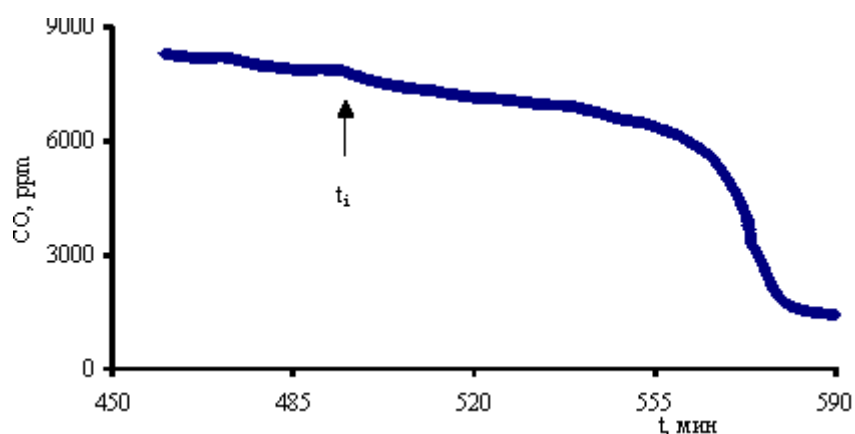


Рис. 2. Изменение остаточного содержания CO при росте температуры печи и переходе реакции в режим воспламенения поверхности катализатора, $1,3 \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$

В режиме воспламенения при относительно невысоких объёмных скоростях можно получить остаточное содержание CO $\leq 20 \text{ ppm}$ (рис. 3, кривые 2, 3). В изотермическом реакторе при тех же объёмной скорости и температуре катализатора остаточное содержание CO выше (рис. 3, кривая 1).

Увеличение отношения O_2/CO в исходной смеси позволяет получить требуемое остаточное содержание CO при более высокой объёмной скорости (рис. 4), но одновременно увеличивается нецелевой расход кислорода на окисление водорода. Следовательно, увеличение отношения O_2/CO в исходной смеси не оптимально.

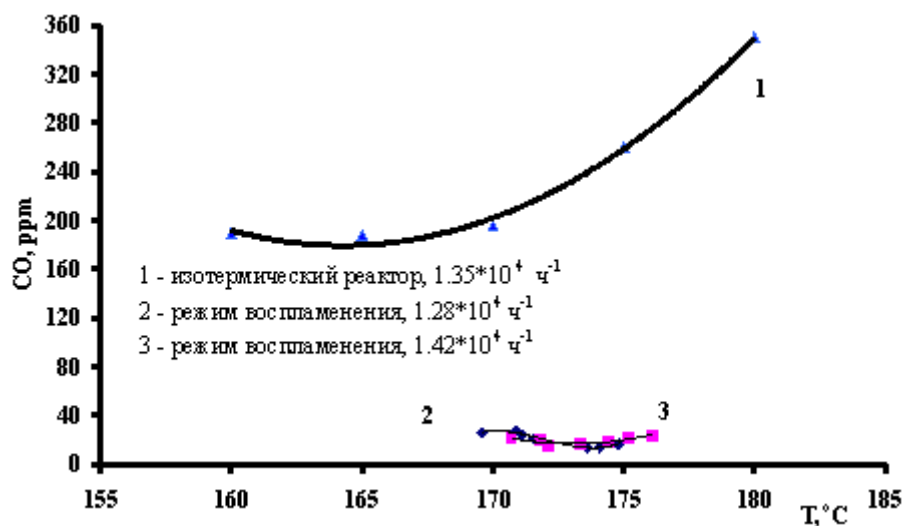


Рис. 3. Остаточное содержание CO при подборе оптимальной объемной скорости и температуры

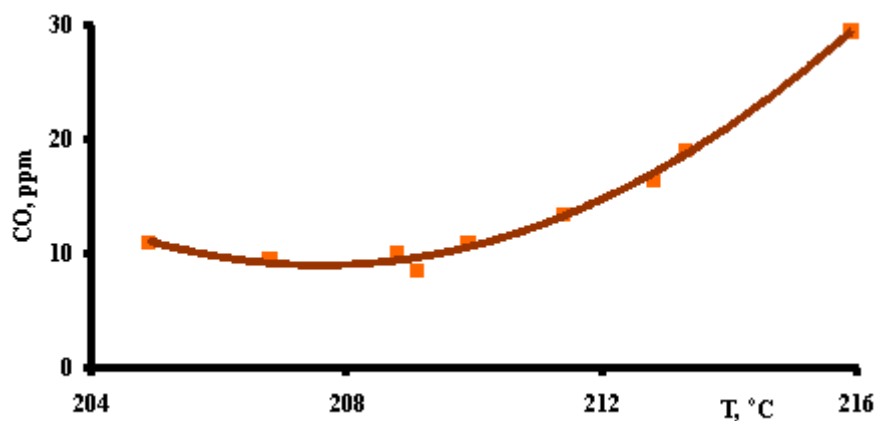


Рис. 4. Снижение остаточного содержания CO при увеличении O_2/CO в исходной смеси до $1.6, 3.6 \cdot 10^4 \text{ ч}^{-1}$

Дополнительное снижение содержания CO при высокой объемной скорости может быть получено при использовании двухстадийной схемы с доокислением остаточного CO дополнительным кислородом на второй стадии.

Ниже в таблице представлены данные по исследованию селективного окисления CO на смеси, моделирующей состав на выходе из реактора для объемной скорости 70 тыс. ч^{-1} , но с добавкой 0.4 % кислорода (в расчете на сухой газ).

Варьируя на второй стадии температуру и скорость подачи сырья, можно добиться существенного снижения остаточного содержания CO даже при весьма высокой ($>10^5 \text{ ч}^{-1}$) объемной скорости.

УД-V-1

Таблица 1. Моделирование второй стадии селективного окисления СО (состав в расчете на сухой газ 0.13 % СО, 0.47 % О₂, остальное по исходной смеси).

$V \cdot 10^{-4}, \text{ч}^{-1}$	Температура катализатора, °С		СО, ppm
	вход	выход	
6.9	148	175	2
6.9	161	189	< 1
13.7	178	212	16

Авторы благодарят фирму Haldor Topsøe за предоставление финансовой поддержки данной работы.

Литература

1. Д.А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. «Наука». 1967. 492 с.
2. А.Я. Розовский. Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика. «Наука». 1980. 323 с.

УД-V-2

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭНЕРГОСИСТЕМЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТОПЛИВА
БУДУЩЕГО**

Липилин А.С.

Институт высокотемпературной электрохимии (ИВТЭ) УрО РАН, Екатеринбург

E-mail: Lipilin@ihte.uran.ru

Интенсивное развитие современной энергетики и транспорта может привести человечество к энергетическому и экологическому кризису. Сокращение запасов ископаемых топлив толкает к поиску альтернативных возобновляемых экологически чистых источников энергии и энергосистем на их основе. Таким источником может стать водород - по сути неисчерпаемый и возобновляемый источник энергии. Сотни фирм Запада почти тридцать лет успешно работают в разных направлениях так называемой водородной энергетики. При этом ведется поиск возможности перевода различных отраслей промышленности, в том числе и транспорта, на водород и топливные элементы для прямого превращения его химической энергии в электрическую. Во всем разумном диапазоне мощностей наибольший КПД имеют высокотемпературные твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), по международной терминологии – SOFC.

Практически во всех развитых странах имеются национальные программы по водородной энергетике и топливным элементам, финансируемые как правительствами, так и частными фирмами. США, Канада и Япония наиболее близки к коммерциализации ТОТЭ. При этом надо заметить, что в США ежегодно на работы по топливным элементам и энергетическим установкам на их основе инвестируется более 500 млн. долларов.

Существуют разнообразные методы формирования тонких пленок твердого электролита. В настоящей работе коснемся некоторых способов: осаждение из газовой фазы, термолиз металлоорганических соединений, золь-гель процесс и керамические технологии (порошковые методы).

Для коммерциализации ТОТЭ в рамках водородной энергетики целесообразно найти компромисс между качеством (высокие удельные характеристики при продолжительном сроке службы) и ценой (стоимостью киловатта установки) энергосистем.

Наиболее простые и дешевые порошковые методы, например, нанесение суспензии, пока не дают качественных пленок, а наиболее отработанная технология получения электролита осаждением из газовой фазы позволяет получить киловатт установки стоимостью более 3-5 тысяч US\$, тогда как в коммерческих энергоустановках стоимость кВт не должна превышать одной тысячи долларов.

УД-V-2

В последнее время, понимая исключительную важность развития водородной энергетики и топливных элементов для экономики России, ОАО ГМК «Норильский никель» и Российская академия наук договорились о проведении совместных работ и финансированию этого направления примерно по 40 млн. долларов в год в течение 5-10 лет. Возможно, будет принята и Государственная программа, дополняющая финансирование этих работ из госбюджета.

В настоящее время во всем мире основным фактором, сдерживающим широкую коммерциализацию и развитие практических высокотемпературных топливных элементов и энергосистем на их основе, является отсутствие дешевой и конкурентоспособной технологии изготовления тонкопленочного твердого электролита.

Имеется две тенденции в развитии высокотемпературных ТОТЭ: это снижение их рабочей температуры до 600-700 °С, позволяющее использовать более широкий набор дешевых материалов и приводящее к увеличению срока службы, и вторая - повышение рабочей температуры до 1000-1100 °С, позволяющее более эффективно использовать высокопотенциальное тепло выхлопных газов, объединяя ТОТЭ, например, с газовой турбиной. К сожалению, такие высокие температуры сильно ограничивают выбор совместимых материалов, выдерживающих в течение длительного времени заданный эксплуатационный режим.

Тем не менее, в настоящее время уже продемонстрирована длительная, надежная работа энергоустановок на ТОТЭ мощностью до 200 кВт без ухудшения характеристик при температурах 900-950 °С. При этом было определено, что диапазон удельных мощностей коммерческих энергоустановок на ТОТЭ составляет 200-600 мВт/см². При меньших плотностях существенно возрастает объем и стоимость установки, при больших плотностях и больших энергосистемах становится трудно обеспечить требуемый массо- теплоперенос и его регулирование.

Снижение рабочей температуры ТОТЭ приводит также и к возможности использования более тонких слоев электролита, т.к. снижаются скорости диффузионных процессов и уменьшается твердофазное взаимодействие. Так, наиболее часто используемый YSZ электролит для работы при 900-1000 °С должен иметь толщину около 50 мкм, а при 650 °С вполне пригоден с толщиной менее 25 мкм. При пониженных рабочих температурах желательно иметь электролит с более высокой проводимостью. Для тонких пленок электролита можно будет использовать электролит на основе диоксида циркония, стабилизированного скандием, имеющим максимальную проводимость в ряду электролитов, или двойной добавкой скандий-иттрий, скандий-иттербий. Старение скандиевых электролитов при пониженных температурах будет

кинетически затруднено, а их высокая стоимость, по сравнению с иттриевыми, не скажется существенно на стоимости электрохимических элементов из-за их малой толщины.

Альтернативой циркониевому электролиту могут быть электролиты с более высокой удельной проводимостью, например, электролиты на основе церия или галлата лантана. При этом, для пониженных температур эксплуатации становится привлекательным использовать тонкослойные твердые электролиты с субмикронной или нано-структурой, характеризующиеся повышенной проводимостью и технологичностью при формировании газоплотных слоев. В диапазоне температур ниже 800 °С можно надеяться на повышенную стабильность, а также устойчивость наноструктурного электролита при длительных сроках эксплуатации.

В мире продолжается поиск дешевой надежной технологии получения тонких пленок электролита, как ключевой задачи электрохимической энергетики. Почти все предлагаемые технологии изготовления тонкопленочных твердых электролитов на несущих анодах или катодах проходят успешные лабораторные испытания. Однако, они не используются в промышленном производстве ТОТЭ или из-за сложности налаживания массового выпуска топливных элементов, или из-за высокой стоимости технологии, сложности оборудования и т.п. причин. Отсутствие подходящей технологии сдерживает коммерциализацию ТОТЭ.

К каким технологиям и стоимостям следует стремиться? Если верхний предел стоимости взять 1000 US\$/кВт, с возможным снижением её при широком промышленном производстве до 500 US\$/кВт, а стоимость электрохимической части, считают, не должна превышать 20 % стоимости энергоустановки, то стоимость производства элементов с пленочным электролитом должна быть приблизительно 100-200 US\$/кВт.

В докладе дан анализ предложенных способов формирования тонкопленочных покрытий на основе стабилизированного диоксида циркония (YSZ) для ТОТЭ.

УД-V-3

СЕЛЕКТИВНОЕ МЕТАНИРОВАНИЕ МОНОКСИДА УГЛЕРОДА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДОРОДА ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Минюкова Т.П., Итенберг И.Ш., Демешкина М.П., Юрьева Т.М.

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

E-mail: min@catalysis.nsk.su

В связи с необходимостью решения задач экономии энергоресурсов и экологических проблем в мире в последние три десятилетия интенсивно ведутся исследования и разработки в области электрохимической энергетики, направленные на создание высокоэффективных и экологически чистых энергоустановок на основе топливных элементов. Для многих стран мира решение вопросов энергетики с использованием таких энергоустановок на транспорте является одним из важнейших направлений развития энергетики XXI века.

Для широкого внедрения технологии ТЭ необходимо создание компактного и недорогого топливного процессора для переработки топлива в водородосодержащую газовую смесь и ее приведение к требуемым техническим условиям для использования в ТЭ.

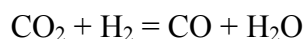
Каталитическая активность существующих в настоящее время анодных катализаторов ПОМТЭ значительно снижается, если в газовой смеси содержится СО в количестве от 10 до 100 ppm (в зависимости от толерантности анодного катализатора). В то же время, в составе смеси после риформера углеводородного топлива содержится значительное количество СО (10 % и более). Следовательно, водородосодержащая смесь требует очистки от СО перед подачей ее в ПОМТЭ. При паровой конверсии СО необходимая степень очистки от СО может быть достигнута только при температурах 50°- 100 °С, при которых скорость реакции слишком низка, и этот способ не может быть использован для окончательной очистки от СО в практических целях для технологии ПОМТЭ.

В ИК СО РАН исследована возможность тонкой очистки от СО путем разработки эффективных катализаторов для предпочтительного гидрирования СО в метан до остаточного содержания СО, равного 1000 ppm с дальнейшим докислением СО до содержания 20 ppm.

Гидрирование оксидов углерода происходит по реакциям:



Процесс тонкой очистки от CO методом гидрирования осложняется образованием CO из CO₂ по реакции обратной конверсии:



Типичный состав реакционной смеси, поступающей на стадию метанирования после стадии конверсии CO с водяным паром: CO – 1 %; CO₂ - 18-20 %; H₂O – 10-20 %; H₂ – баланс.

Для выбора образца, обеспечивающего оптимальное сочетание активности и селективности в отношении гидрирования CO были испытаны три серии катализаторов, отличающихся природой активного металла: (1) Ni-содержащие; (2) Co-содержащие; (3) Cu – содержащие. Сравнение активности катализаторов осуществляли путем сопоставления времен контакта, при которых достигалось содержание метана, равное 0.1 % об., при 4 различных температурах в области 170-300 °С для смесей:

- | | |
|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| 1. 2 % CO + 98% H ₂ ; | 3. 2 % CO + 18% H ₂ O + 80% H ₂ ; |
| 2. 2 % CO ₂ + 98% H ₂ ; | 4. 2 % CO ₂ + 18% H ₂ O + 80% H ₂ . |

Установлено, что катализаторы на основе никеля, кобальта высоко активны в реакциях гидрирования, в то время как медьсодержащие катализаторы оказались менее активными в отношении гидрирования до метана, а в смеси CO₂ и H₂ ведут образование CO по обратной реакции WGSR. Проведенные испытания позволили выявить наиболее активные образцы в гидрировании CO, при этом обладающие активностью в реакции гидрирования CO₂.

Исследование катализаторов на основе Co, Ni в смесях, близких к реальному составу реакционной смеси, то есть содержащих CO, CO₂, H₂ и пары воды, позволило установить составы катализаторов на основе Ni и Co, обеспечивающие необходимые показатели:

- (1) глубину очистки: не выше 1000 ppm CO;
- (2) селективность: не более 70 % метана должно образовываться из CO₂;
- (3) время контакта: расход газа не менее 12000 ч⁻¹.

Результаты испытаний наиболее перспективных катализаторов приведены на рисунках. Рисунок 1 представляет зависимость концентрации CO на выходе из реактора от температуры реакции, полученную для лучших составов катализаторов при 12000 ч⁻¹ и содержании паров воды 12%.

УД-V-3

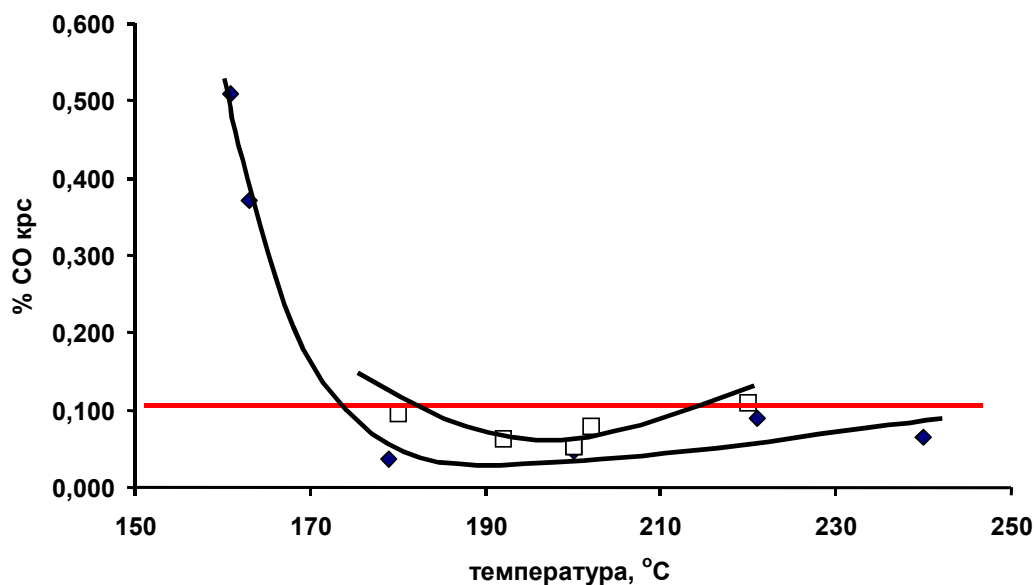


Рис. 1. Зависимость концентрации CO в реакционной смеси на выходе из реактора метанирования от температуры реакции при времени контакта 12000 ч^{-1} и концентрации паров воды 12 об. % на: (♦) Ni-содержащем и (□) Co-содержащем катализаторах. Красная линия — необходимое содержание CO 1000 ppm.

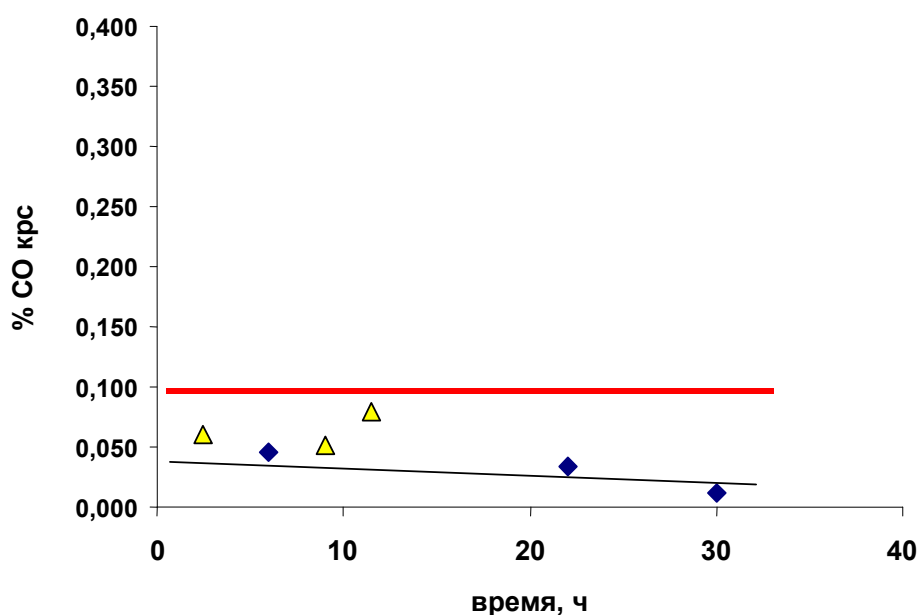


Рис. 2. Зависимость концентрации CO на выходе от времени работы катализаторов при 200°C , времени контакта 12000 ч^{-1} , концентрации паров воды 12 об. %: ромбы - Ni-содержащий; треугольники - Co-содержащий. Красная линия — необходимое содержание CO 1000 ppm.

Видно, что необходимая концентрация CO достигается в достаточно широком температурном диапазоне, который шире для Ni-содержащего катализатора ($180\text{-}240^\circ\text{C}$), чем для Co-содержащего ($180\text{-}210^\circ\text{C}$). В этом интервале температур исследованные образцы имеют необходимую селективность.

На Рис. 2 показана зависимость концентрации СО в конвертированном газе от времени работы катализатора. Предварительные испытания позволяют ожидать, что катализаторы смогут обеспечить необходимую концентрацию СО на выходе достаточно продолжительное время.

Таким образом, проведенное исследование показало перспективность использования катализаторов на основе кобальта и никеля для тонкой очистки водородного топлива для ТЭ, путем метанирования с последующим окислением.

Работа проводится в рамках проекта МНТЦ 2327.

УД-V-4 КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДОРОДА ОТ СО ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Березина Л.А., Шашкова О.В.

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

E-mail: tretjakov@ips.ac.ru

Проведено исследование активности нанесённых Au- и Pt- содержащих каталитических систем в реакции низкотемпературного селективного окисления СО в избытке водорода в присутствии и в отсутствие воды. Показано, что данные каталитические системы обеспечивают высокие значения степени превращения СО и селективности в интервале температур до 150 °С. Определено, что вода оказывает положительное влияние на активность исследованных образцов. Обнаружено, что в определенных условиях реакция протекает в автоколебательном режиме.

В настоящее время отработанные газы автотранспорта занимают ведущее место в списке источников загрязнений атмосферного воздуха в крупных городах. Все существующие на данный момент способы очистки газовых выхлопов не обеспечивают полного удаления вредных веществ из них. Поэтому задача поиска альтернативных, экологически безопасных видов топлив и разработки экологически чистых эффективных автомобильных двигателей является одной из актуальных проблем современности.

В качестве перспективного источника энергии для замены двигателей внутреннего сгорания в автомобилях рассматриваются полимерные мембранные топливные элементы (PEMFC), достоинствами которых являются высокие значения к.п.д. при превращении химической энергии в электрическую и отсутствие в выхлопных газах токсичных соединений (NO_x , CH_x) и твёрдых частиц [1]. Наиболее предпочтительным топливом для таких элементов является чистый водород. Однако, его использование связано с рядом сложностей, главное из которых – хранение водорода на борту автомобиля. Существующие на данный момент способы хранения водорода в сжатом или сжиженном виде имеют свои недостатки. Поэтому предлагается получать водород на борту автомобиля путём парового риформинга метанола ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$, $\Delta H = -49$ кДж/моль). Газовая смесь, получаемая в ходе риформинга, содержит 40-75 об. % H_2 , 20-25 об. % CO_2 , до 10 об. % H_2O и 0.5-2 об. % CO , который образуется в результате протекания реакции $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$, $\Delta H = 91$ кДж/моль [2]. Образующийся СО не только нежелательный компонент в

выхлопных газах, но и яд для анода топливного элемента. Поэтому перед подачей смеси в PEMFC необходимо проведение дополнительной реакции селективного каталитического окисления СО в избытке водорода:



Наряду с основной реакцией окисления СО возможно протекание побочной реакции:



Среди наиболее активных катализаторов для этого процесса рассматриваются системы, содержащие в своём составе благородные металлы [3-6], которые удовлетворяют основным требованиям, предъявляемым к катализаторам в этом процессе – высокая активность в окислении СО и низкая активность в окислении водорода при температурах не выше 150 °С в присутствии СО₂ и воды.

В реакции селективного окисления СО нами был исследован ряд Pt- и Au-содержащих катализаторов, приготовленных различными методами: Au/MgAl₂O₄, Pt/SiO₂(пропитка), Pt/SiO₂(ионный обмен). Эксперименты проводились на установке проточного типа в интервале температур 50-160 °С, давлений 0.2-0.5 МПа при объёмных скоростях $w = (3.6-25.0) \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ на модельных газовых смесях различного состава. Проведённые исследования показали, что изучаемые катализаторы обеспечивают степень превращения СО (X) более 90 % в интервале температур 125-150 °С. Однако, при температурах выше 150 °С наблюдалось снижение значений конверсии монооксида углерода, что связано с увеличением вклада побочной реакции окисления водорода в общий процесс. Установлено, что образец, содержащий в своём составе золото, обладает активностью при температурах ниже 100 °С (42 % при 50 °С). Значения селективности S, полученные в интервале температур 125-150 °С, на образцах, содержащих платину, составили 60-70 %, а на образце, содержащем золото, ~80 %. Данные, полученные при изучении влияния состава газа, показали, что при наличии избытка кислорода в смеси наблюдается незначительное возрастание степени превращения СО и снижение селективности (до 30 %) по сравнению со значениями, полученными при стехиометрическом соотношении СО/О₂ (табл. 1). Было определено, что добавление воды в газовую смесь оказывает благотворное влияние как на активность, так и на селективность всех изученных образцов (табл. 2).

УД-V-4

Таблица 1. Активность и селективность катализатора Au/MgAl₂O₄ в реакции селективного окисления СО при различных соотношениях СО/О₂ (P=2 атм, w=3600 ч⁻¹)

t, °C	СО/О ₂ =2		СО/О ₂ =0,5	
	X _{СО} [*] , %	S ^{**} , %	X _{СО} , %	S, %
50	42	42	45	10
75	66	65	69	20
100	86	78	89	31
130	89	82	94	27
160	87	66	91	24

* X=[(C_{вх.}-C_{вых.})/C_{вх.}]*100 %

** S=[1/2(C_{СО2})/(C_{вх.О2}-C_{вых.О2})] *100 %

Таблица 2. Влияние воды на активность и селективность катализаторов в реакции окисления СО (P=5 атм, w=25000 ч⁻¹)

t, °C	СО-1.0, О ₂ -0.5, Н ₂ - 5, Н ₂ О-10, N ₂ до 100 % об.				СО-1.0, О ₂ - 0.5, Н ₂ - 5, N ₂ до 100 % об.			
	Au/MgAl ₂ O ₄		Pt/SiO ₂ (ионный обмен)		Au/MgAl ₂ O ₄		Pt/SiO ₂ (ионный обмен)	
	X _{СО} ,	S, %	X _{СО} ,	S, %	X _{СО} ,	S, %	X _{СО} ,	S, %
100	80	81	24	66	67	72	15	66
115	86	84	45	61	76	78	26	54
125	90	83	61	55	80	79	39	47
150	84	74	70	44	77	70	53	44

При проведении экспериментальных исследований впервые было установлено, что реакция селективного окисления СО на образцах, содержащих золото и платину, приготовленных методом пропитки, протекает в колебательном режиме. При постоянных условиях эксперимента наблюдались нерегулярные изменения во времени концентрации СО на выходе из реактора. Были проведены специальные длительные эксперименты (в течение 5 часов) при строго контролируемых давлении, температуре, скорости газового потока, в ходе которых осуществлялся анализ продуктов реакции через равные промежутки времени. После проведения серии таких экспериментов был сделан вывод о том, что наблюдаемое изменение концентрации СО при постоянных условиях проведения эксперимента относится к явлению автоколебания скорости гетерогенной реакции [7]. Также были проведены эксперименты с непрерывным измерением концентраций СО в газовой смеси на выходе из реактора с использованием оптико-акустического газоанализатора марки «Мегакон». На рис. 1 представлена полученная в ходе этого эксперимента зависимость величины выходного сигнала (В) от времени. Как видно из представленных данных, через 28 мин после начала подачи смеси в реактор возникают нерегулярные хаотические колебания концентрации СО на

выходе из реактора, амплитуда которых достаточно мала (рис. 1). Для детального определения механизма колебаний необходимо в дальнейшем провести специальные исследования.

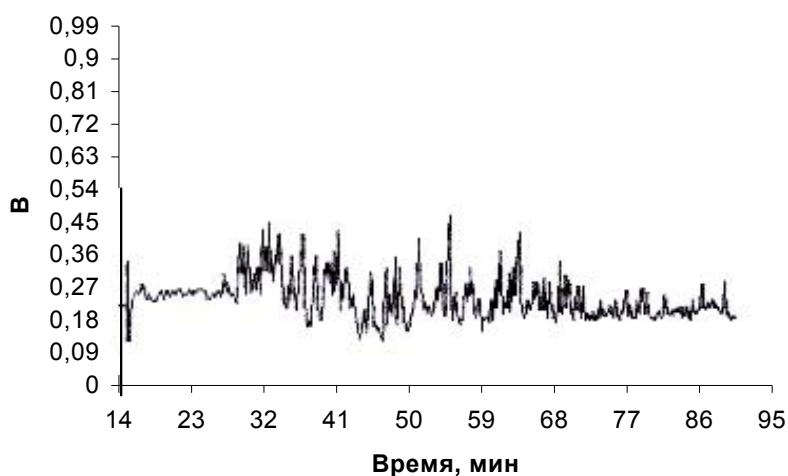


Рис. 1. Зависимость изменения выходного сигнала анализатора «Мегакон» от времени в реакции селективного окисления CO на Au/MgAl₂O₄

Литература

1. Joensen F., Rostrup-Nielsen J.R., *J. Power Sources*, 2002, Vol. 105, P. 195.
2. Snytnikov P.V., Sobyenin V.A., Belyaev V.D., *Appl. Catal. A: General*, 2003, Vol. 239, P. 149.
3. M.J. Kahlich, H.A. Gasteiger and R.J. Behm, *J. Catal.*, 1997, Vol. 171, P. 93.
4. R.J.H. Grisel and B.E. Nieuwenhuys, *J.Catal.*, 2001, Vol. 199, P. 48.
5. H. Igarashi, H. Uchida, M. Suzuki, *et al.*, *Appl.Catal.A: General*, 1997, Vol. 159, P. 159.
6. Bond G.C., Thompson D.T., *Catal. Rev.- Sci. Eng.*, 1999, Vol. 43, P. 319.
7. Zhdanov V.P., *Catal. Lett.*, 2000, Vol. 69, P. 21.



СООБЩЕНИЯ

- Секция I Экология автомобиля
CO-I-1 ÷ CO-I-7**
- Секция II Химия горюче-смазочных материалов
CO-II-1 ÷ CO-II-7**
- Секция III Автокосметика
CO-III-1 ÷ CO-III-5**
- Секция IV Химия автодорожных покрытий
CO-IV-1 ÷ CO-IV-2**
- Секция V Альтернативные двигатели и топлива
будущего
CO-V-1 ÷ CO-V-4**

СО-І-1

**ПЕРФТОРИРОВАННЫЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ КОМПОЗИЦИИ
В ТРАНСПОРТНЫХ СИСТЕМАХ ВИБРАЦИОННОЙ ИЗОЛЯЦИИ**

Говердовский В.Н., Фурин Г.Г.¹, Lee С.-М.²

Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск

¹*Институт органической химии СО РАН, Новосибирск*

²*Sound and Vibration Laboratory, School of Mechanical and Automotive Engineering,*

University of Ulsan; Ulsan, Korea

E-mail: vng57@mail.nsk.ru

Система вибрационной изоляции (СВИ) есть неотъемлемая часть транспортного средства или самоходной технологической машины (ТС). СВИ - совокупность многочисленных взаимосвязанных механизмов для обеспечения несущей способности и защиты водителя, пассажиров, бортового оборудования и перевозимых грузов от вибраций и ударов. В работе рассматриваются триботехнические проблемы синтеза новейшей СВИ и возможные пути их решения с помощью фторполимерных композиций. Основным критерий изменения диссипативных свойств СВИ – интегральный коэффициент относительного демпфирования. Показано, что активные СВИ с минимальной жесткостью и управляемым демпфированием способны обеспечить защиту человека-оператора, пассажира, а также оборудования ТС во всем диапазоне частот вибрационного воздействия и ударов. Представлены действующие образцы СВИ и ее компактных универсальных механизмов, готовые к применению. Они могут быть использованы для: (а) оснащения водительского сиденья, (б) монтажа кабины или двигательной установки, (в) установки грузовых контейнеров в различных ТС. СВИ успешно апробированы в грузовиках, автобусах, автомобильных кранах, сельскохозяйственных и дорожно-строительных машинах, других типах наземных ТС, а также в вертолетах.

Системы вибрационной изоляции (СВИ) обеспечивают экологическую безопасность и функциональный комфорт для водителей и пассажиров, функциональную надежность бортового оборудования, безопасность перевозимых грузов. СВИ транспортного средства или самоходной технологической машины (ТС) включают виброизолирующие подвески кузова и сиденья водителя, виброизолирующие основания кабины и двигателя, контейнеры для бортового оборудования и перевозимых грузов, др. системы механизмов. СВИ обеспечивают несущую способность и защиту человека или технического объекта от вибраций и ударов в диапазоне инфра-низких частот, $f = 0.5 - 20$ Гц, возникающих вследствие микро- и макронеровностей дорожного покрытия, работы двигателя, системы топливоподачи, навесных орудий и многих других причин.

По разным оценкам стоимость производства и эксплуатации СВИ составляет от 10 до 70 млрд. долларов США в год, принимая во внимание емкость международного рынка только наземных транспортных средств (грузовиков, автобусов, легковых автомобилей). Традиционные СВИ эффективны на частотах выше 10-12 Гц. Однако,

СО-1-1

вибрации именно на частотах $f = 1-12$ Гц и особенно в полосе инфра частот, $f = 0.5 - 5$ Гц, являются наиболее вредными и опасными как для человека [1], так и для многих видов технических объектов [2]. Поэтому традиционные СВИ не могут быть достаточно эффективны в ТС, причем во многих случаях они бесполезны и даже вредны, поскольку являются усилителями вибраций в полосе инфра частот. Это свойственно всем традиционным СВИ, независимо от их конструктивных особенностей (пневматические, гидравлические, механические или комбинированные системы) или методов пассивного или активного управления.

Существуют альтернативные СВИ, которые способны эффективно защитить водителя, пассажира, а также бортовое оборудование от вибраций и ударов во всем исследуемом диапазоне частот. В настоящее время подобные СВИ уже превосходят традиционные СВИ в 30-300 раз и более по качеству вибрационной изоляции [3]. Причем, начиная с частот $f \geq 2$ Гц, альтернативные СВИ обеспечивают неподвижность объекта защиты в инерциальном пространстве. Это достигается за счет управления жесткостью СВИ до сколь угодно малых величин. При этом комбинированное параметрическое управление и управление по обратным связям обеспечивает не только устойчивость и несущую способность СВИ с минимальной жесткостью, но и ее позиционную стабилизацию при воздействиях невибрационного характера, например, при импульсных нагрузках.

Развитие концепции управляемых СВИ с минимальной жесткостью показывает, что существуют возможности синтеза систем, эффективных на частотах $f \geq 0.1 - 0.2$ Гц [3]. Основным препятствием для достижения цели является кинематическое и конструкционное трение в механизмах, формирующих структуру альтернативных СВИ.

Традиционные антифрикционные материалы, прежде всего, сплавы цветных металлов, не способны удовлетворить требованиям повышения чувствительности механизмов СВИ с минимальной жесткостью. Поэтому поиск новых материалов для управления диссипативными силами есть одна из проблем, решение которой дает практически неограниченные возможности для синтеза эффективных СВИ, в том числе для применения в ТС.

Одним из возможных путей решения этой проблемы является синтез и применение антифрикционных фторполимерных материалов с заданными свойствами. Известно, что пленка есть одна из наилучших морфологических форм структуры покрытия из фторполимера. Малая толщина пленок дает возможность их нанесения на сопряженные поверхности, имеющие различную кривизну, причем практически не увеличивая размер тела, на поверхность которого наносится пленка.

Первые попытки в этом направлении сделаны применительно к задачам синтеза виброизолирующих подвесок с минимальной жесткостью для сидений водителей [4]. В экспериментах применялись полимерные композиции, полученные методами

химической модификации. Полимеры образуют многослойные жидкие пленки переменной толщины на сопряженных поверхностях твердых тел. Исследовано влияние покрытий, например, на основе перфтор-2-метилпентена, образцов пар трения типа «стальной вал – втулка из антифрикционного материала», «вал из антифрикционного материала – стальная прямолинейная направляющая» [5].

Применение перфторированных соединений дает возможность снижения трения в кинематических парах на 30-50 % в сравнении с триботехническими характеристиками тех же образцов пар, но работающих в условиях сухого трения. Причем наилучшие результаты получены в тех случаях, когда в качестве антифрикционного конструкционного материала применяются твердые полимеры, например, фторопласт.

Исследованы также антифрикционные свойства перфтор-2-метилпентена для уменьшения диссипативных сил в многослойных тонкостенных конструкциях упругих звеньев механизмов контроля жесткости СВИ. Известно, что абсолютные значения сил конструкционного трения существенно меньше сил трения в кинематических парах. Тем не менее, разделительные пленки дополнительно снижают диссипативные силы между пластинками, образующими несвязанные пакеты, на ~30 % в сравнении с режимом сухого трения. Очевидно, что наличие слоя несжимаемой пленки практически исключает взаимодействие пластинок между собой в пакете.

Выполнены исследования, направленные на повышение прочности пленок из перфторированных пленкообразующих композиций, например, полифтор-2,4,6-триалкокси-толуола. Цель - исключить возможность разрыва пленок при больших динамических нагрузках. Модифицирование исходной композиции путем введения макромолекул подвижных перфторированных мономеров и упорядочивания этих образований на периферии структурной цепи полимера способствует тому, что нагрузку воспринимают, главным образом, периферийные звенья, а не основная структурная цепь полимера.

Установлено, что коэффициент трения в относительном движении сопряженных поверхностей, покрытых пленками их перфторированных композиций, уменьшается с увеличением скорости относительного движения этих поверхностей. Определена эмпирическая зависимость между коэффициентом трения скольжения и скоростью относительного движения пластинок в пакетах упругих звеньев механизмов контроля жесткости СВИ для человека-оператора. Эта зависимость используется для оценки влияния изменения жесткости на устойчивость процесса позиционирования СВИ.

Особый интерес представляет проблема повышения чувствительности СВИ с минимальной жесткостью в узкой полосе инфра-низких частот, $f < 1$ Гц, если входное возмущение имеет малые амплитуды. Одним из возможных источников снижения чувствительности при малых параметрах входного вибрационного сигнала является механизм контроля жесткости и кинематическая цепь его присоединения к СВИ. Для

СО-1-1

экспериментальной проверки использованы различные композиции на основе гексафторбензола и перфторолефинов, модифицированных перфторалкильными и перфторалкоксильными группами [6-8]. Учитывая невысокую адгезию перфторированных пленкообразующих композиций, исследовано изменение диссипативных свойств механизмов контроля жесткости при картерной смазке. Установлено, что при надлежащем контроле изменения вязкости композиций, непрерывная картерная смазка может дополнительно повышать качество вибрационной изоляции. Так, например, на частотах $f = 0.5$ Гц и $f = 1$ Гц коэффициент виброизоляции был снижен в 1.2-1.4 раза в сравнении с показателями, полученными в экспериментах, в которых смазка осуществлялась путем одноразового погружения механизма контроля жесткости в такие же перфторированные композиции.

Литература

1. ISO 2631 Evaluation of human exposure to whole-body vibration, Edited in 1997.
2. Ильинский В.С. Защита РЭА и прецизионного оборудования от динамических воздействий. – М.: Радио и связь, 1982. – 296 с.
3. С.-М. Lee, V.N. Goverdovskiy, Alternative vibration protecting systems for men-operators of transport machines: modern level and prospects. *Journal of Sound and Vibration*. 249 (2002) 635-647.
4. Говердовский В.Н., Фурин Г.Г., Темников А.И., Lee С.-М. Устройство регулирования жесткости подвески компактного сиденья, Патент RU 2216461, МКИ В60N2/50, 2003.
5. Говердовский В.Н., Фурин Г.Г., Lee С.-М. Перфторированные соединения в виброзащитных системах. //Вибрационные машины и технологии: Сб. науч. тр. /Курск. гос. техн. ун-т. Курск, 2001. – С.С. 390-394.
6. К.-W. Chi, G.G. Furin, A facile synthesis of party-fluorinated alkyl aryl ethers: reaction of octafluorotoluene or hexafluorobenzene with α,α,ω -trihydroperfluorinated alcohols. *Bulletin of Korea Chemical Society*. 21, 6 (2000) 641-643.
7. G.G. Furin, L.S. Pressman, L.M. Pokrovsky, A.P. Krysin, K.-W. Chi, Reaction of 1,1,2-trifluoro-2-hexafluoro-2'-(heptafluoropropoxy)-propoxyethylene with amines or alcohols. *Journal of Fluorine Chemistry*. 106 (2000) 13-24.
8. К.-W. Chi, G.G. Furin. A facile synthesis of party-fluorinated ethers using perfluoropropoxyethylene and aliphatic alcohols. *Bulletin of Korea Chemical Society*. 20, 2 (1999) 220-222.

СО-І-2

**БЛОЧНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СОТОВОЙ СТРУКТУРЫ - БЕЗАЛЬТЕРНАТИВА
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ЧАСТИ НЕЙТРАЛИЗАТОРА ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ
БЕНЗИНОВЫХ ДВС**

Денисов А.А., Макаренко В.А., Шамрай А.А.

Институт газа НАН Украины, Киев, Украина

E-mail: eco@ukrpost.net, eir@ukr.net

Блочный носитель сотовой структуры является удобным и качественным носителем каталитической части нейтрализатора. Отмечается высокая активность оксидов РЗЭ в реакциях нейтрализации ОГ бензиновых ДВС. Приведены результаты экспериментальных работ, стендовых моторных испытаний, а также испытаний на беговых барабанах по международным стандартам опытного образца нейтрализатора по очистке ОГ ДВС в условиях подачи реального выбросного газа.

Среди известных практических методов и приемов по сокращению и очистке отработавших газов бензиновых ДВС такие, как подготовка топливо - воздушной смеси, улучшение качества топлива и основных характеристик двигателя - недостаточно эффективны, а каталитические методы обезвреживания ОГ находятся на далеко не почетном месте в этом списке. Это абсолютно несправедливо и недопустимо. В любом случае, какие бы ни были подготовительные мероприятия, все равно - главная задача – очистить ОГ ДВС с максимальным эффектом - реализуется только каталитическими методами, благодаря которым происходит разрушение основной гаммы токсичных компонентов газов до безвредных [1].

Известные массивные или нанесенные сферические катализаторы для нейтрализации отработавших газов ДВС (ШПАК-2, ШПК-0,5, типа ИК и др.), дорогостоящие по причине наличия в их составе значительного количества благородных металлов или их оксидов, пока не находят должного внимания среди автопроизводителей.

Достоинства блочной керамики сотовой структуры, как универсального носителя катализаторов, практически для любой каталитической или термокаталитической реакции, общеизвестны. Поэтому, на первый план выходят особенности технологии таких катализаторов. В нашем понимании, активность нанесенных катализаторов сотовой структуры является следствием применения достаточно известных технологических приемов, а самое главное - в их новой последовательности.

СО-I-2

В Институте газа Национальной Академии наук Украины, совместно с Малым научно-производственным и внедренческим предприятием "Сфера" (г. Киев), разработана и многократно опробована для частных случаев оригинальная технология приготовления нанесенных катализаторов на базе блочного носителя сотовой структуры (БНСС) отечественного производства. В основу технологии таких нанесенных катализаторов, в отличие от метода полного погружения носителя, положен щадящий режим пропитки БНСС, когда объем пропиточного раствора составляет 10-30 % от объема блочной керамики, а качество пропитки определяется, в основном, вязкостью пропиточного раствора и основными характеристиками материала носителя сотовой структуры. Под качеством пропитки понимается состав катализатора и, что специфично только для БНСС, распределение катализатора (оксиды металлов) по высоте блочной керамики. Благодаря большой сквозной пористости каналов сот такого катализатора (до 75 %) и, как следствие этого, низкого газодинамического сопротивления, такие катализаторы имеют большое, безальтернативное будущее практически для любых каталитических процессов.

Нами проведена большая серия экспериментальных исследований и пилотных испытаний по очистке как модельных, так и реальных газов, отвечающих основным компонентам ОГ бензиновых ДВС при объемной скорости 32 тыс⁻¹ (табл. 1).

Таблица 1

Компонентный состав промотированных (PdO_2) катализаторов и их активность в реакции окисления монооксида углерода и углеводородов (через дробь) в температурном интервале 250-550 °С

№	Катализатор	PdO_2	250	300	350	400	450	500	550
1	ШПАК-0,5	0,5%	88/0	92/1	93/28	94/40	95/53	96/55	96/79
2.	4,77% ZrO_2	0,017	81/1	90/2	91/36	92/50	93/63	94/76	-
3.	1,03% ZrO_2	0,033	10/0	52/0	82/10	90/23	93/36	95/30	-
4.	2,41% ZrO_2	0,007	10/0	50/0	76/10	83/23	87/36	89/50	-
5.	2,65% Al_2O_3	0,037	9/0	36/5	86/20	95/45	96/50	-	-
6.	0,81% PtO_2	0,012	4/0	60/8	90/30	94/51	92/71	93/71	-
7.	13,2% R_2O_3	-	0/0	0/0	7/7	28/17	63/58	89/82	90/94
8	12,4% R_2O_3	-	0/0	0/0	0/0	2/3	7/43	51/90	80/94
9*	ШАД-0,45	0,45	24/0	77/2	92/17	94/32	95/47	95/58	-

В табл. 1 приведены данные по совместному окислению СО и углеводородов (в пересчете на бутан) на катализаторах, полученных на основе керамики сотовой

СО-I-2

структуры с использованием приема краткосрочной пропитки и применением оксидов циркония, алюминия и РЗЭ в качестве подложки носителя. Вывод - промотирование катализатора микродобавками благородных металлов благоприятно сказывается на их активности, которая приближается к активности базового катализатора ШПАК-0,5.

Здесь ШАД-0,45 - блочный сотовый катализатор, аналог базового по активности. Замена каталитической части на смесь оксидов РЗЭ позволяет отказаться от ее промотирования.

Результаты натурных испытаний по очистке отработавших газов реального бензинового двигателя М-245 и "Таврия - 2401" в стендовом и дорожном (калифорнийском) режимах на беговых барабанах [2] приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2

Активность каталитической части нейтрализатора, работающего на реальном выбросном газе бензинового ДВС (топливо неэтилировано)

каталит. блок	n мин ⁻¹	τ мин	Вход газа			Выход газа			α %	β %
			t °C	CO %	CH ppm	t °C	CO %	CH ppm		
Нейтрализатор без каталитической части										
	800	2	50	3,24	310	80	3,10	280	4,5	9,6
	3000	2	200	2,33	150	130	3,24	130	3,8	13,3
Очистка. Режим холостого хода.										
блок 37	4000	2	250	1,69	180	180	1,52	70	10	61
блок 7	3000	3	250	2,68	140	170	2,45	130	8,5	4,5
блок 41	3000	1	180	2,35	150	50	2,20	140	6,5	6,7
		2	260	2,63	150	140	2,45	130	6,8	13,3
		3	300	2,73	150	150	2,38	120	8,5	20
Очистка. Скоростной режим (V = 75 км/час)										
блоки	1600	1	380	0,60	120	220	0,54	110	10	8,3
41 + 7	2900	2	390	0,12	110	260	0,02	60	83	45,5
		3	400	0,37	100	280	0,11	60	70	40
Очистка. Скоростной режим (V = 90 км/час)										
блоки	3500	1	430	0,14	80	290	0,02	40	86	50
41 + 7		2	430	0,14	80	300	0,01	40	93	50
		3	440	0,11	80	320	0,01	40	91	50
		4	440	0,17	100	330	0,01	50	94	50

Стендовые моторные испытания каталитической части нейтрализатора (один или два блока диаметром 100 мм при суммарной длине не более 140 мм) проводились в режимах холостого хода и в скоростном, при различных оборотах маховика двигателя n. Наибольшую активность показали образцы блоков 41 и 7, содержащие смесь оксидов РЗЭ. В дальнейшем эта пара испытывалась и на беговых барабанах, в

СО-I-2

скоростном режиме 20-75 км/час. с определением степени превращения по основным компонентам ОГ - СО (α), СН (β) и NO_x (γ). Результаты комплексных испытаний показали правомочность использования в качестве подложки БНСС диоксида циркония, а в качестве активных компонентов – оксиды РЗЭ, обеспечивающие приемлемую степень очистки ОГ ДВС от токсичных ингредиентов

Таблица 3

Испытания пары блоков (41+7) на беговых барабанах

Концентрация компонентов													
V	τ	t _{вх}	W	СО		СН		NO _x		СО ₂	α	β	γ
	мин	°С	л	г/исп.	%	г/исп.	ppm	г/исп.	ppm	%	%	%	%
Холостой замер (без нейтрализатора)													
		400	1960	108,8	4,3	1,2	150	2,52	610	11,4			
Скоростной режим очистки													
20	5	380	2100	100,2	4,2	1,51	190	0,83	195	11,8	4,7	–	68
50	7	445	4800	89,9	2,0	1,38	100	0,52	70	13,1	53	33	88
75	4	460	5005	68,5	1,1	1,54	80	0,82	80	13,3	74	46	87

Трудно не согласиться, что БНСС является удобным и достаточно универсальным для приготовления каталитической части реального нейтрализатора отработавших газов бензиновых ДВС.

Литература

1. Денисов А.А., Макаренко В.А., Шамрай А.А. Керамические блочные носители и катализаторы сотовой структуры экологического назначения. // Экотехнологии и ресурсосбережение. 1997. - № 1. - С. 24-31
2. Денисов А.А. Пути снижения токсичности отработавших газов автотранспорта. // Экотехнологии и ресурсосбережение. 1997. - №. С. 4-48.

СО-І-3

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО
ТЕРМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ ВЫГОРАНИЯ ДИЗЕЛЬНОЙ САЖИ**

Павлова Т.Л., Верниковская Н.В., Чумакова Н.А., Литвак Г.С.

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

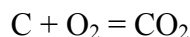
E-mail: pavt@catalysis.nsk.su

Методом дифференциально-термического анализа (ДТА) изучено каталитическое и некаталитическое окисление образца модельной сажи. Предложено математическое описание процесса. С помощью разработанной модели можно описывать окисление сажи, собранной в фильтре, который связан с выхлопной системой дизельного двигателя, работающего при различных режимах нагрузки. Кроме того, в модели можно учесть и окисление летучих углеводородов, адсорбированных на поверхности сажи.

Целью данной работы является создание математического аппарата для обработки результатов термического анализа в экспериментах по каталитическому и некаталитическому окислению сажи, получение термических кривых, описывающих выгорание образца сажи, а также проверка известных и получение недостающих кинетических параметров, характеризующих данный процесс.

Эксперименты проводились с использованием модельной сажи. Термический анализ сажи проводился на приборе *Derivatograf Q 1500 D*, со скоростью нагрева 10°/мин (293-1000 К). Навеска образца составляла 20 мг. Нагревание проводилось в токе газовой смеси 2-х типов: воздух или кислородно-азотная смесь (5 л/час), в платиновых тарельчатых тиглях.

Предполагается, что выгорание сажи происходит по реакции глубокого окисления:



Экспериментальные условия описываются моделью проточного реактора с сосредоточенными параметрами, которая включает в себя нестационарные уравнения массового баланса сажи и кислорода, а также уравнение теплового баланса твердой фазы и учитывает программируемое изменение температуры газа. В уравнениях массового баланса учитывается поступление кислорода с потоком газа и изменение его концентрации за счет реакции окисления сажи. В уравнении теплового баланса учитывается тепловыделение в результате окисления сажи, теплообмен между газовой и твердой фазами, а также поступление тепла в систему в результате разогрева печи.

СО-I-3

Для численного построения решения полученной модели разработан и реализован эффективный алгоритм, использующий метод Розенброка 2-го порядка точности с автоматическим выбором шага, и позволяющий рассчитывать эволюцию системы во времени.

Используя результаты экспериментов, такие как температура начала превращения сажи, температура, соответствующая пику на кривой DTA, были рассчитаны и построены кривые TG-DTA (приведены на рисунке).

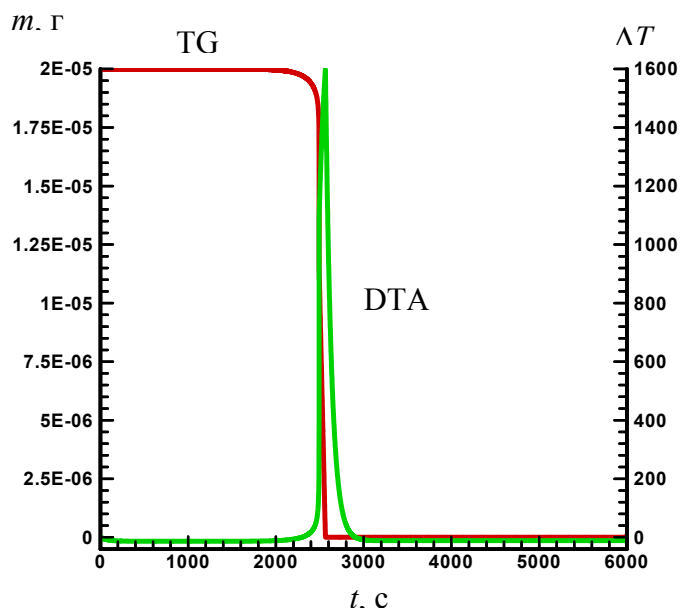


Рис. Расчетные кривые TG-DTA. Скорость прогрева $10^\circ/\text{мин}$, скорость подачи газовой смеси 5 л/час, $T_{\text{нач}} = 293 \text{ K}$

На рисунке приведены зависимости массы навески сажи, m , и разницы температур, ΔT , между эталоном и навеской от времени для одного из вариантов расчета. Время начала горения сажи и пика экзоэффекта согласуются с данными эксперимента.

С использованием разработанной математической модели были рассчитаны кривые изменения массы навески сажи и разности температуры между эталоном и навеской. Используя данную модель, можно уточнить такие кинетические параметры, как энергия активации, константа скорости реакции окисления сажи, а также порядок реакции по кислороду.

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ МЕХАНИЧЕСКИ
АКТИВИРОВАННЫМИ НАНОДИСПЕРСНЫМИ ТУГОПЛАВКИМИ
КЕРАМИЧЕСКИМИ ПОРОШКАМИ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ КОРРОЗИОННЫХ
СВОЙСТВ**

Полубояров В.А., Кортаева З.А., Черепанов А.Н., Ляхов Н.З.

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

E-mail: sanych@solid.nsk.su

Для увеличения времени и повышения безопасности и экологической чистоты эксплуатации автомобилей необходимы металлические материалы из нержавеющей сталей с повышенным пределом текучести и коррозионной стойкостью, лопатки турбин с повышенной прочностью, пластичностью и циклической стойкостью литого металла; отливки из чугуна с заданной структурой и повышенными эксплуатационными свойствами, непрерывнолитые заготовки из сталей и алюминиевых сплавов с равноосной структурой, с повышенной способностью к сложному деформированию, отливки ответственного назначения из алюминиевых сплавов.

Сущность технологии заключается в модифицировании металлов и сплавов ультрадисперсными порошками тугоплавких соединений (оксидов, нитридов, карбонитридов, боридов и др.). Упрочнение литого металла достигается за счет измельчения его внутренней структуры (зерен матрицы и избыточных фаз) и изменения морфологии структурных составляющих. Модифицирование осуществляется путем введения в расплав специально подготовленных добавок, содержащих тугоплавкие соединения в количестве 0,01-0,05 мас.%. Частицы соединений имеют размер от 0,01 до 0,1 мкм и равномерно распределяются в объеме расплава. Применение таких добавок позволяет увеличить на 15-35 % прочность литого металла при одновременном повышении пластичности в 1,5-2 раза и увеличении коррозионной стойкости более, чем в три раза.

Применяемые в настоящее время в России и за рубежом традиционные методы повышения качества сплавов с помощью легирования дорогостоящими элементами достигли своего предела и часто экономически не оправдывают себя. Известные

СО-I-4

способы и варианты суспензионного модифицирования с применением инокуляторов имеют ряд недостатков, обусловленных, главным образом, относительно большим (5-40 мкм) размером частиц. Это приводит к неоднородности суспензий, вызываемой неравномерным распределением частиц в объеме расплава, а также возможностью седиментации по плотности и низкой устойчивостью от коагуляции и растворения.

Тугоплавкие соединения могут быть синтезированы непосредственно в расплаве за счет химических реакций между его компонентами, как это имеет место при азотировании сталей. Однако процесс получения и управления размером таких частиц трудно контролируем и технически достаточно сложен для осуществления. В предлагаемой технологии частицы порошка, благодаря малому размеру и хорошей смачиваемости, обеспечиваемой специальной обработкой, хорошо усваиваются расплавом и равномерно распределяются по его объему. Сравнительно невысокая стоимость УДП тугоплавких соединений и малое количество вводимых добавок (до 0,05 % от массы модифицируемого металла) делают использование УДП экономически более выгодным, по сравнению с обычным модифицированием, и позволяют экономить дорогостоящие легирующие металлы. Применение УДП эффективнее добавок редкоземельных металлов в 2-3 раза.

Технология защищена авторскими свидетельствами и патентами:

1. А.с. № 1076648 СССР, С22с 35/00, 12.05.82
2. А.с. № 1360226 СССР, С22с 35/00, 26.11.86
3. Патент РФ № 2121510, 27.11.96.

СО-1-5

**ХИМИЧЕСКОЕ РЕЛЬЕФНОЕ ТРАВЛЕНИЕ ПРОВОЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
ЯЧЕИСТО-КАРКАСНЫХ ПРОВОЛОЧНЫХ НОСИТЕЛЕЙ**

Таратухин А.В., Вишняков А.В., Чащин В.А.

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

E-mail: avish@muctr.edu.ru

Эффективность использования ячеисто-каркасных проволочных носителей (ЯКПН) в значительной степени зависит от рельефа поверхности дискретных элементов, так как шероховатость во многом определяет прочность фиксации каталитических покрытий и тем самым обеспечивает продолжительность работы реактора в условиях вибрации.

Поскольку ЯКПН могут использоваться в окислительных газовых средах при температурах до 1000 °С, в качестве материалов для дискретных проволочных элементов принято использовать коррозионно-стойкие материалы, такие как нихром, фехраль и различные марки нержавеющей стали.

Наиболее удобным приемом получения шероховатых поверхностей для этих материалов является рельефное химическое травление. Для этого в работе были использованы многокомпонентные травители: водные растворы HNO_3 в присутствии галогенидов щелочных металлов [1] для нихрома (Н80Х20), и растворы HCl с добавлением водо-растворимых хромовых соединений - для нержавеющей стали (12Х18Н10Т).

Выбор режимов травления дискретных проволочных элементов основывался на исследовании процесса весовым методом и изучении морфологии поверхности. Диаметр исходной проволоки составлял 120 мкм. За скорость травления W принимали величину $\Delta m/m \cdot \tau$; где Δm - уменьшение массы в результате травления, m - начальная масса, τ - продолжительность травления, мин.

При травлении нихрома травящий раствор включал HNO_3 , KCl и H_2O . Для оптимизации состава травителя изменяли мольное отношение $n\text{HNO}_3/n\text{KCl}$ и молярную долю H_2O ($X_{\text{H}_2\text{O}}$). Было замечено, что приготовленные растворы приобретали со временем насыщенный желтый цвет. Для нахождения времени "созревания" раствора была измерена зависимость коэффициента пропускания раствора

СО-1-5

от продолжительности выдержки при комнатной температуре. Результаты показали, что время "созревания" составляет величину 5-6 мин. с момента растворения KCl.

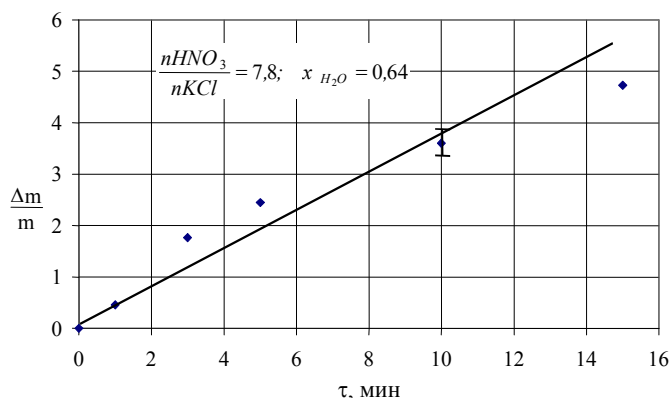


Рис. 1. Зависимость потери массы от продолжительности травления в растворе HNO₃-KCl-H₂O

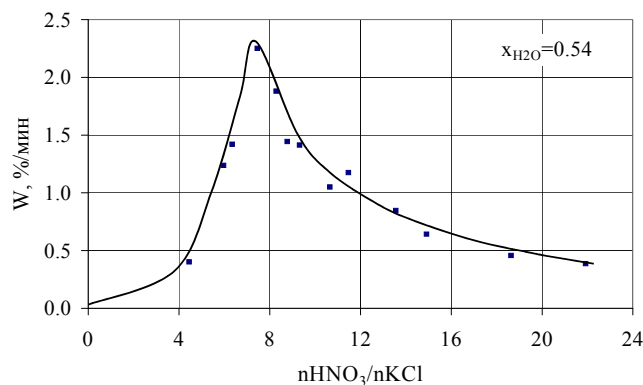


Рис. 2. Зависимость скорости травления от мольного отношения HNO₃/KCl

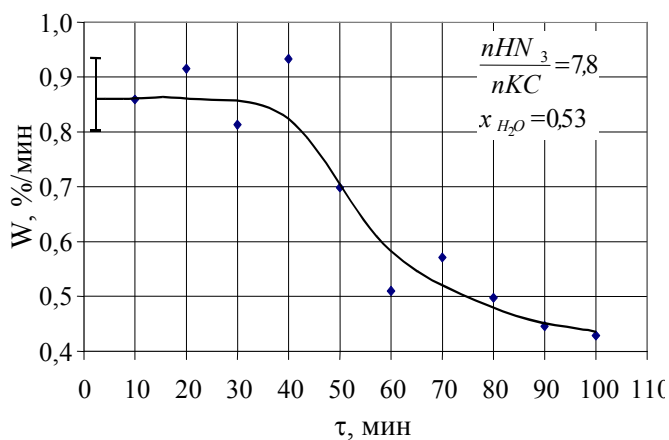
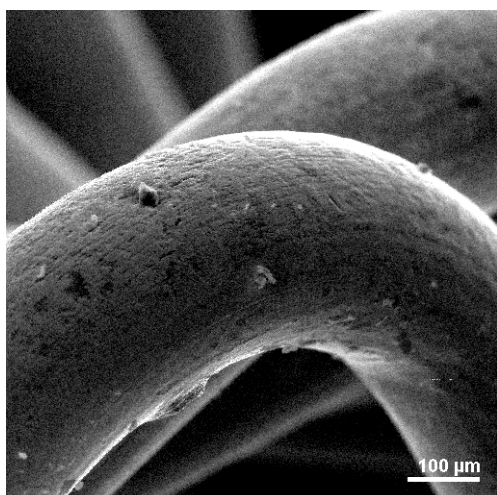


Рис. 3. Влияние хранения на воздухе на скорость травления раствором HNO₃/KCl

Зависимость потери массы от продолжительности травления (рис. 1) была близка к линейной и не зависела от скорости перемешивания раствора, что свидетельствовало о том, что скорость процесса лимитировалась химической реакцией на поверхности.

Зависимости скорости травления от мольного отношения HNO₃/KCl при травлении нихрома и аналогичная зависимость для мольного отношения CrO₃/HCl в случае травления нержавеющей стали имели выраженный экстремальный характер (рис. 2). Разбавление водой раствора с оптимальным соотношением HNO₃/KCl приводило к монотонному уменьшению скорости растворения.

В технологическом отношении весьма существенным было установление факта снижения травящего действия растворов со временем при хранении их на воздухе (рис. 3). Последнее, как можно предположить, было обусловлено снижением концентрации нитрозил хлорида в растворе [2].



На рис. 4-6 в качестве примеров, иллюстрирующих эффективность выбранных режимов травления, приведены фотографии поверхности образцов нихрома и нержавеющей стали.

Рис. 4. Фрагмент исходного проволочного элемента.

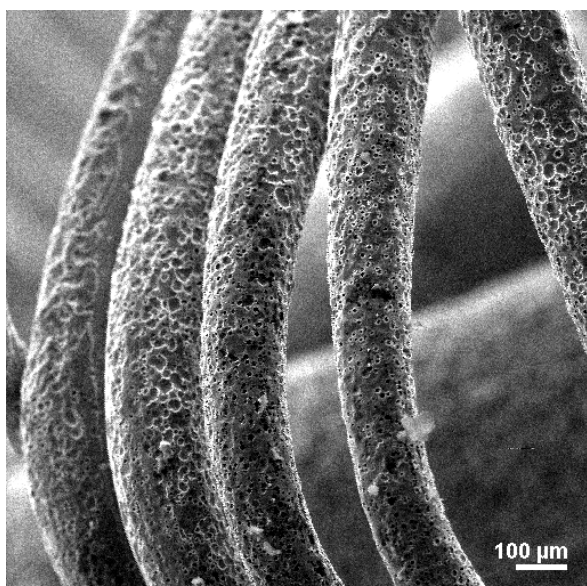


Рис. 5. Нержавеющая сталь после травления в $\text{CrO}_3/\text{HCl}=1/2$, $x_{\text{H}_2\text{O}}=0,80$, $\tau=3$ мин, $\Delta m/m=56$ %.

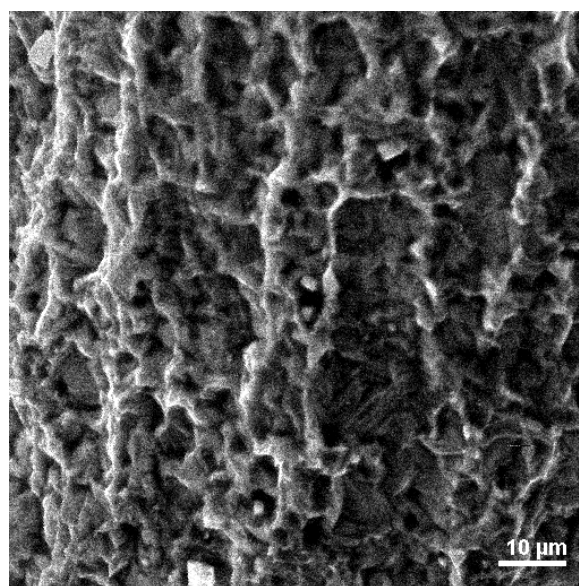


Рис. 6. Нихром после травления в $\text{HNO}_3/\text{KCl}=5/1$, $x_{\text{H}_2\text{O}}=0,51$, $\tau=5$ мин, $\Delta m/m=10,2$ %.

Литература

1. В. Эспе. Технология электровакуумных материалов. Том-1. М.-Л., Госэнергоиздат, 1962, с. 584.
2. Б.В. Некрасов. Курс общей химии, издание 10-е, Госхимиздат, М.; Л., 1953, с. 365.

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД АТП И АРП ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ

Торосян Г.О., Абраамян С.В., Назаретян А.Х., Оганесян Д.Н.¹

Государственный инженерный университет Армении, Ереван, Армения

¹*“Госгортехнадзор” РА, Химическая инспекция, Ереван, Армения*

E-mail: gtorosyan@seua.am

Водопотребление и водоотведение на автотранспортных (АТП) и авторемонтных предприятиях (АРП) имеет важное народнохозяйственное значение. Вопрос об организации очистки сточных вод на этих предприятиях решается в каждом конкретном случае индивидуально. Нами предлагается использование цеолитов для осуществления этого процесса.

Одним из важных нормируемых показателей воды является содержание в ней взвешенных веществ и нефтепродуктов. К последним относятся минеральные масла и органические соединения, содержащиеся в бензинах и в применяемых различных маслах. Отработанные масла являются основными органическими загрязнителями, задерживаемыми на очистных сооружениях АТП и АРП. Известно, что максимально допустимая концентрация нефтепродуктов в стоках не должна превышать 2,5 мг/л. Так как часто на вышеотмеченных предприятиях эта норма высокая, следует подвергнуть сточные воды очистке перед попаданием в городскую канализацию.

В настоящее время для очистки сточных вод широкое применение нашли тонкослойные отстойники, в которых высота отстаивания составляет 100 мм и менее. Стоимость таких отстойников довольно высокая и часто приближается к стоимости обычных отстойников. Поэтому при решении вопроса очистки сточных вод следует не только найти рациональную высоту отстаивания, но и соответствующий компонент, который способствует быстрому отстаиванию, более того – сорбции нефтепродуктов. Последние находятся во взаимодействии в потоке воды, что приводит к их агломерации, особенно при низком значении турбулентности потока.

С целью разрешения вопроса очистки сточных вод от АТП и АРП нами предложено применять отстойники с цеолитовыми наполнителями. В качестве цеолитов применены природные армянские цеолиты – клиноптилолит и морденит, а также силикагель и перлит.

О применяемых цеолитах:

Природные месторождения цеолитов осадочного происхождения широко распространены в Иджеванском (клиноптилолит) и Ширакском (морденит) регионах Армении.

Клиноптилолит

Формула – $(\text{Na}_2 \cdot \text{K}_2, \text{CaO}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Пределы структурных изменений Ca, K, Mg, Na, K > Si/Ai > 4,25 – 5,25.

Симметричный – моноклин,

Плотность – 2,16 – 2,21 гр/см³,

Свободный объем $V = 0,34 \text{ см}^3/\text{см}^3$, плотность скелета 1,71 гр/см³.

Кинетический диаметр 3,5 – 4,2 Å и он очень устойчив на воздухе до 700 °С.

Главные месторождения клиноптилолитов, богатых туфами, распространены во всем мире, особенно в Европе, главным образом, в Восточной Европе, например, в Болгарии, Греции, Венгрии, Италии, Румынии, Словакии, Словении, Турции и Югославии (Сербия), в России и нескольких государствах прежнего Советского Союза (Грузия, Украина, Армения и т.д.), в Китае, Японии, Австралии и во многих странах Америки – Аргентина, Куба, Мексика и Соединенные Штаты Америки.

Содержание клиноптилолита в месторождениях – часто более, чем 50 %. В некоторых случаях содержание цеолита очень высокое – до 80 %. Использование цеолитов разного содержания зависит от сферы применения.

Морденит

Формула – $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Пределы структурных изменений – Si/Ai > 4,17 – 5,0. Na, Ca > K, симметричные ромбики.

Свободный объем $V = 0,3 \text{ см}^3/\text{см}^3$, плотность скелета 1,70 гр/см³.

Кинетический диаметр – 3,9 – 4,4 Å.

Обезвоженный морденит поглощает кислород или азот быстрее углеводов.

Морденит – содержит наиболее высокое количество кремния среди цеолитов – Si/Ai₅. Такое соотношение предопределяет расположение соответствующих атомов в скелете. Морденит известен также под названиями – птилолит, ардунит, флокит, аметонит.

Богатые Морденитом туфообразные камни формирования добываются в нескольких странах.

Природные цеолиты – алюмосиликатные полезные ископаемые, содержащие катионы щелочных металлов (обычно Na, K, Ca и Mg), также как и воду в структуре [1]. Следствие этого цеолиты проявляют:

СО-1-6

- a. селективность при ионообмене с многими другими ионами
- b. сорбционную активность к органическим веществам [1–3].

Применение природных цеолитов при очистке сточных вод.

Очистка сточных вод является насущной проблемой. Применение цеолитов в этих процессах обусловлено их технологической стабильностью, высокими физико–механическими показателями, а также сорбционной активностью. Особенно важным является вопрос регенерации использованных цеолитов, что в случае ряда алюмосиликатов (силикагель, перлит) невозможно осуществить. Природные цеолиты, например, туфы, содержащие клиноптилолит, являются отличными сорбентами в ликеро–водочной индустрии.

Известно применение природных цеолитов при очистке сточных вод следующего содержания:

1. Очистка и восстановление сточных вод от NH_4 .
2. Очистка сточных вод от тяжелых металлов, с дальнейшим их хранением.
3. Очистка сточных вод от радиоактивных металлов, с дальнейшим их хранением.
4. Очистка стояных вод от органических примесей.

Изучение адсорбции ароматических соединений на цеолитах

В настоящей работе приводятся результаты исследований по применению обработанных и синтезированных цеолитов в качестве сорбентов фенола и других ароматических соединений, активных компонентов в нефтепродуктах. Исследованы очищенный от туфов морденит, его H–форма и цеолит ZSM–5, а также силикагель марки КСК. На примере фенола проведены измерения возможности его адсорбции на цеолитах. Предварительно установлена линейная зависимость между концентрацией фенола в водном растворе и соответствующим коэффициентом преломления при 20 °С. Измерения проводились в концентрационных пределах от 0,05 до 0,3 моль/л. Ранее было установлено, что сорбция в этих пределах растет и имеет линейную зависимость от коэффициента преломления [5]. С помощью графической зависимости определяли количество адсорбированного фенола. Результаты сорбции приведены в таблице. Следует отметить, что имеет место частичное поглощение воды (1–2мл из 10мл раствора за 4 часа осаждения раствора на сорбенте).

С повышением концентрации растворов количество поглощенного фенола увеличивается. Наиболее активным оказался искусственно синтезированный цеолит ZSM–5. КСК, активный поглотитель фенола из CCl_4 –ного раствора, в этом случае

оказался неэффективным вследствие поглощения большого количества воды. Неэффективен в данном процессе и обычный морденит. H-форма морденита показывает активность, где, по всей вероятности, имеет место образование водородных связей. Наиболее эффективен в данном процессе сыпучий перлит, однако, имеются определенные трудности для регенерации.

Аналогичные исследования проведены и с другими углеводородами и ароматическими соединениями – основными составляющими компонентами нефтепродуктов.

Адсорбцию измеряли гравиметрическим методом, строение полученных комплексов установлено методом ИК спектроскопии.

Литература

1. Д. Брек, Цеолитовые молекулярные сита, Изд. "Мир", Москва 1976, 781 с.
2. Donald W. Breck, Zeolite molecular sieves, Structure, chemistry and use, A Wiley interscience publication, John Wiley & Sons, New York – London – Sydney – Toronto, 1974.
3. C. Collela, Porous materials in environmentally friendly processes, in Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 125, p.641 – 655, 1999.
4. Zeolites and mesoporous materials at the dawn of the 21st century, Proceedings of the 13th International Zeolite Conference, Montpellier, France, 8 – 13 July, 2001, Edited by A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Verdine. Series Studies in Surface Science and Catalysis, Adisory Editors: B. Delmon and J.T. Jates, Vol. 135. and Recent Research Repotrts for 13th IZC.
5. L.L. Ames, Jr., Amer. Mineral., 45 (1960) 689.
6. Г. Торосян, С. Саргсян, А. Назаретян, А. Галоян, В. Марухян, Труды ЕрГУАрхи Стр., 2001.

СО-I-7

АНТИДОТ ОКИСИ УГЛЕРОДА КАК НЕОБХОДИМЫЙ ЭЛЕМЕНТ АПТЕЧКИ АВТОМОБИЛИСТА

Трофимов Б.А., Байкалова Л.В., Баринов В.А., Бабаниязов Х.Х.

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

E-mail: ludabaik@irioch.irk.ru

В настоящее время одной из актуальных проблем экологии является интенсивное загрязнение воздуха автотранспортом. Во всем мире из-за неуклонного роста количества автомобилей на дорогах приходится констатировать продолжающееся увеличение чрезмерного содержания, прежде всего в городском воздухе, выхлопных газов. Согласно данным Госкомэкологии доля автомобильных выхлопов составляет 90 % от общего объема по Москве. В автомобильном выхлопе содержится целый букет вредных веществ – более 200 различных химических соединений, среди которых основная доля приходится на угарный газ СО. Установлено, что выхлопные трубы автомобилей ежегодно «обогащают» атмосферу Москвы более, чем на 700 тысяч тонн. Из них около 600 тысяч тонн угарного газа, около 40 тысяч тонн окислов азота и более 110 тысяч тонн углеводородов.

При вдыхании угарный газ, образующийся в результате неполного сгорания углеводородов в топливе, связывается с гемоглобином крови, вытесняет из нее кислород, что приводит к кислородному голоданию. Оксид углерода вызывает отравление благодаря инактивации ряда железосодержащих порфиринов крови и ткани, и в первую очередь это справедливо для гемоглобина. СО имеет гораздо большее сродство к гемоглобину, чем кислород, поэтому блокада транспорта кислорода гемоглобином и миоглобином приводит к низкому содержанию кислорода в крови. Небольшие дозы СО вызывают головокружение, головную боль, чувство усталости и замедление реакции водителя. Высокая концентрация оксида углерода даже при кратковременном воздействии может привести к смерти: известно, как нередко кончают те, кто проводит определенное время в автомобиле с работающим двигателем, находящемся внутри гаража. А что испытывают водители в автомобильном заторе на крупной дороге, где естественный баланс кислород – углекислый газ нарушается, а концентрация СО возрастает экспоненциально?

Патогенетическое лечение отравлений монооксидом углерода направлено на ускорение выведение этого яда из организма. До последнего времени специфических медикаментозных средств профилактики и лечения при отравлениях СО и другими продуктами горения найдено не было. В настоящее время основным методом защиты от СО является использование изолирующего противогаза. Единственным

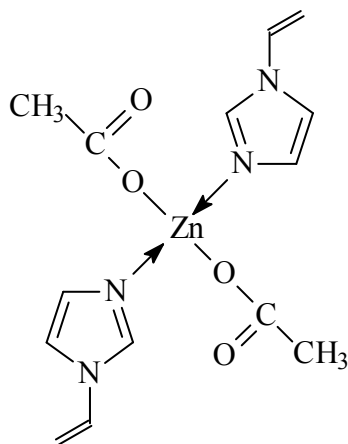
специфическим методом лечения является дорогостоящая гипербарическая оксигенация в специальных барокамерах. Использование водителем данных средств защиты от отрицательного влияния окружающей среды в движущемся транспорте весьма проблематично. Однако, снизить воздействие оксида углерода и других продуктов, находящихся в отработавших выхлопных газах, можно с помощью препарата АЦИЗОЛа – комплексного соединения диацетата цинка и 1-винилимидазола.

Одной из наиболее важных и сложных проблем современной фармакологии является разработка и внедрение в медицину перспективных лекарственных средств с использованием координационных соединений, ряда жизненно важных микроэлементов (металлокомплексов), лигандные системы которых, являясь частью биологически активных объектов организма, обладали бы достаточной активностью, способствующей реализации их физиологического эффекта на молекулярном уровне. Перспективы использования таких препаратов обусловлены тем, что они, обладая широким спектром направленного действия, способствуют стабилизации гомеостаза, малотоксичны, легко дозируемы, а самое важное – высокоэффективны. Нами, в результате совместных исследований Иркутского института химии СО РАН и 1 Центрального научно-исследовательского института МО РФ (г. Санкт-Петербург) и целенаправленного поиска среди непредельных гетероатомных соединений и их металлокомплексов – новых биологически активных веществ, установлено, что многие комплексные соединения металлов, в частности цинка, меди, железа, кобальта, оказывают профилактическое защитное действие при остром смертельном отравлении монооксидом углерода. Эти же комплексы на основе азотсодержащих гетероциклов обладают широким спектром антигипоксического действия. Особенно важное практическое значение в этом отношении имеют соединения цинка, т.к. они не только превосходят по активности соединения других металлов, но и менее токсичны; при введении его в избытке он не кумулируется, а выводится из организма. Кроме того, цинк абсолютно необходим в микроколичествах всем живым организмам, в том числе и человеку.

При проверке на модели гемической гипоксии нами установлено, что координационные соединения цинка обладают в целом большей защитной активностью при остром отравлении монооксидом углерода, чем его соли. Кроме того, комплексообразование иона цинка с органическим лигандом, не оказывающим антигипоксического действия, существенно повышает защитное влияние данного иона.

СО-I-7

В результате исследования широкого ряда разнообразных металлокомплексов на основе азотсодержащих гетероциклов нами впервые обнаружено соединение бис(1-винилимидазол)цинкдиацетат (условное название АЦИЗОЛ), которое проявило наибольшее защитное действие.



Антидотное действие АЦИЗОЛа при отравлении СО связано с его способностью уменьшать относительное сродство гемоглобина к монооксиду углерода, что проявляется в уменьшении константы Дугласа и ускорении элиминации СО из организма. Он снижает кооперативное взаимодействие субъединиц гемоглобина, что выражается в уменьшении константы Хилла, а клинически проявляется в снятии эффекта Холдейна. Под влиянием АЦИЗОЛа повышается сродство гемоглобина к кислороду и происходит сдвиг кривой диссоциации оксигемоглобина влево. Следовательно, АЦИЗОЛ представляет собой не только антидот СО, но и антигипоксикант, способный защитить при низком парциальном давлении кислорода в окружающей среде и при недостаточной оксигенации гемоглобина. АЦИЗОЛ повышает устойчивость к гипоксии органов, наиболее чувствительных к недостатку кислорода (головной мозг, миокард, печень) и восполняет дефицит цинка в организме. Препарат рекомендован Фармкомитетом МЗ РФ для использования в медицинской практике как противогипоксическое средство при отравлении СО и другими продуктами горения (регистрационное удостоверение Р № 001936/01-2002 от 02.12.2002 г., ФСП на субстанцию препарата 42-040902691-02). Разработана лекарственная форма (6 % водный раствор, ампулы 1 мл) для внутримышечного введения. Разрабатываются также составы экспериментальных образцов АЦИЗОЛа в форме капсул и сиропов. Защитный индекс ацизола при парен-теральном применении составляет 1,4-1,45. Перроральное введение ацизола повышает профилактическое и лечебное действие препарата в отношении СО, и защитный индекс при этом повышается до 1,6-1,8.

СО-I-7

Таким образом, для снижения действия потока ядов, поступающего из выхлопных труб наших автомобилей, на организм водителя в значительной мере поможет созданный нами высокоэффективный антидот угарного газа и антигипоксикант АЦИЗОЛ, крайне необходимый в аптечках автомобиля как профилактическое и лечебное противогипоксическое средство при отравлениях СО и другими продуктами, образующимися в результате неполного сгорания топлива в двигателе автомобиля. По эффективности терапевтического действия и противогипоксическому эффекту как антидота СО аналогов АЦИЗОЛу в мировой практике нет. Данный препарат дает возможность дышать и жить в условиях, когда на это, казалось бы, нет уже шансов.

СО-П-1

БЕЗОТХОДНЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИЛБЕНЗИНОВ НА ОСНОВЕ СОВМЕЩЕННЫХ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ *n*-БУТАН— ОЛЕФИНЫ C₂ и C₄— ЦЕОЛИТНЫЙ КАТАЛИЗАТОР

Бачурихин А.Л., Мортиков Е.С.

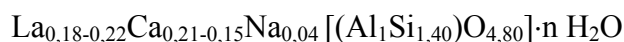
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

E-mail: Shao-kahn@yandex.ru

Одна из общемировых тенденций последнего времени в области автомобильной индустрии заключается в постоянном ужесточении требований к составу и свойствам моторных топлив. Вводятся все новые ограничения на содержание в автомобильных бензинах металлосодержащих присадок, концентратов ароматических углеводородов, оксигенатов и некоторых других соединений, оказывающих негативное влияние на флору и фауну и ухудшающих экологическую обстановку, в первую очередь, в крупных городах. В связи с этим возрастает роль процессов алкилирования и изомеризации в общей структуре нефтепереработки, позволяющих получать высокооктановые и экологически чистые топлива – алкилаты и изомеризаты.

Предлагаемый нами способ позволяет получать алкилбензины, содержащие, в основном, высокоразветвленные изопарафины при использовании малодефицитных исходных продуктов, а также гетерогенных катализаторов, вместо традиционно используемых для подобного процесса жидких минеральных кислот.

Способ заключается во взаимодействии *n*-бутана с олефинами C₂ и C₄ в присутствии синтетического цеолитного катализатора с общей формулой:



В результате образуется катализат, содержащий преимущественно триметилпентаны. Существуют два способа реализации предлагаемого процесса. Согласно первому варианту, *n*-бутан взаимодействует с бутенами в трубчатом реакторе с неподвижным слоем указанного каталитического контакта при следующих значениях технологических параметров:

$$T = 100\text{—}150^\circ\text{C} \quad P = 3,0\text{—}5,0\text{МПа} \quad \text{ОСП} = 1,0\text{—}6,0\text{ч}^{-1}$$

$$\text{Мол. отн. } n\text{-бутан/бутены} = 10/1\text{—}100/1$$

При 125 °С, 4,0 МПа, 2,0 ч⁻¹ и мол. отн. *n*-бутан/бутены 50/1 был получен катализат, содержащий 63,0 масс.% углеводородов C₈, 31,7 масс.% C₉₊, остальное C₅—C₇, при общей конверсии олефинов около 99 % и выходе жидких продуктов (ВЖП)

СО-II-1

реакции 83,2 % от теор. Причем содержание триметилпентанов составляло 41,0 масс. % при отношении ТМП/ДМГ — 2,12. Катализатор сохранял активность в течение 15 ч.

Второй вариант реализации предлагаемого способа заключается в разбиении процесса на две последовательно протекающие стадии, каждая из которых протекает в различных реакторах. На первой проводится изомеризация н-бутана в присутствии этого же цеолитного или другого катализатора (например, осажденной на носителях ZrO_2/SO_4^{2-}). При 300 °С, 4 ч⁻¹, 4,0 МПа был получен изомеризат следующего химического состава:

	н-пентан	изопентан	н-бутан	изобутан	пропан
мол.%	1,1	3,1	66,9	24,7	4,0

Полученный таким образом изомеризат, без предварительного разделения на изомеры, насыщается олефинами C_2 или C_4 до содержания последних 0,5—4,0 масс. % от общей массы углеводородов и направляется на вторую стадию, где происходит превращение полученной смеси компонентов в катализат, содержащий, главным образом, триметилпентаны. Вторая стадия проводится при следующих значениях технологических параметров:

$$T = 50—125 \text{ }^\circ\text{C} \quad P = 3,0—5,0 \text{ МПа} \quad \text{ОСП} = 2,0—8,0 \text{ ч}^{-1}$$

При 50 °С, 4,0 МПа, содержании олефина 2,0 масс. % и использовании в качестве олефинов этена и термодинамически равновесной смеси н-бутенов-2, были получены следующие результаты:

	Конв. олефин	ВЖП, % от теор.	Сод. C_8 , масс. %	Сод. ТМП, масс. %	Сод. ТМП/ДМГ	Сод. C_{9+} , масс. %	Сод. $C_5—C_7$, масс. %
Этен	99,3	92,3	83,4	66,8	5,0	7,4	9,2
н-бутены-2	94,7	85,6	68,6	53,9	4,9	21,7	9,7

При использовании этена достигаются не только более высокие показатели эффективности процесса, но и значительно более высокая стабильность работы катализатора. В случае использования этена катализатор сохраняет активность, как минимум, в течение 36 часов.

СО-II-1

При всех указанных способах эксплуатации катализатора, последний характеризуется отличной регенерируемостью при использовании термоокислительных и плазмохимических методов регенерации. Кратность регенерации – более десяти при термообработке в атмосфере воздуха, и значительно более высокая при использовании низкотемпературной плазмы.

Предлагаемые способы получения алкилбензинов характеризуются малой энергоемкостью и практически полным отсутствием вредных отходов технологического цикла.

СО-П-2

**РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА**

Бузник В.М., Михалин И.Н., Кирик С.Д.¹, Соловьев Л.А.¹

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

¹*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск*

E-mail: imihalin@catalysis.nsk.su

Материалы на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) находят широкое применение в качестве ресурсосберегающих добавок к машинным маслам. При этом их триботехнические свойства напрямую зависят от строения: соотношения и взаимосвязи аморфной и кристаллической фаз, типа кристаллической структуры и т.п. Известно, что модифицирующее воздействие меняет свойства полимера, и это дает возможность управлять характеристиками продукта, включая эксплуатационные. В этой связи методом рентгеновской дифрактометрии порошков изучены образцы ПТФЭ, подвергнутые обработке на вихревых мельницах, а также образцы ультрадисперсного ПТФЭ (УПТФЭ), полученные вторичной диспергацией при различных температурах.

Первый образец, полученный посредством аморфизации на вихревых мельницах, представлял из себя порошок с крупными частицами (800 мкм), второй – с более мелкими (200 мкм). Их рентгенограммы представлены на Рис. 1 и Рис. 2.

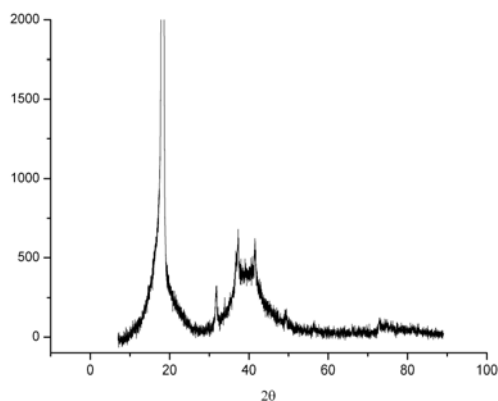


Рис. 1.

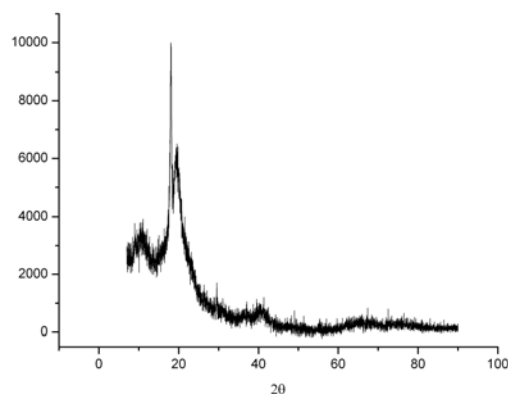


Рис. 2.

Рентгенограмма первого образца имеет вид, схожий с рентгенограммой обычного ПТФЭ (Рис. 3). В то же время у “мелкого” порошка вид функции существенно отличается (Рис. 1): исчезают практически все кристаллические рефлексы за

СО-II-2

исключением пика, соответствующего углу 17.9° , однако и он имеет амплитуду меньше, чем у диффузных пиков, проявляются новые интенсивные диффузные гало для значений углов 11° и 20° , в то же время интенсивность диффузного пика для угла 38.8° существенно уменьшается. Наблюдающиеся тенденции однозначно свидетельствуют о том, что образец “крупного” порошка не существенно аморфизуется, тогда как образец “мелкого” практически полностью состоит из аморфной компоненты. Оценки кристалличности по разработанной методике приводят к значениям 71.1% и 6.8% соответственно для первого и второго образцов.

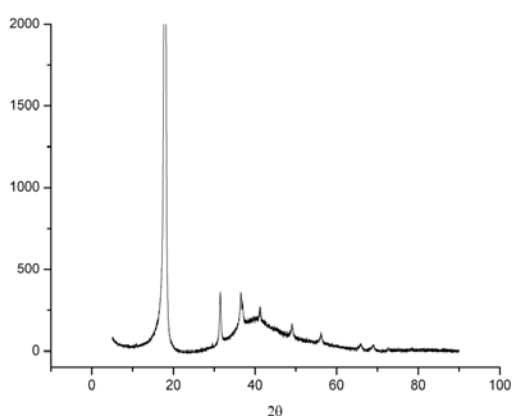


Рис. 3.

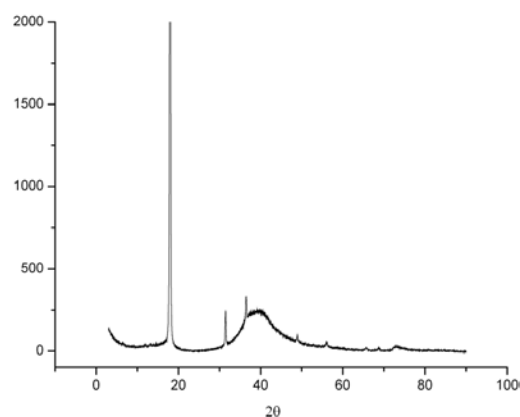


Рис. 4.

Дифрактограмма образца УПТФЭ (Рис. 4) имеет отличие от образцов промышленного ПТФЭ: отсутствует диффузный пик для угла 16.5° , исчезают кристаллические пики, соответствующие отражениям с ненулевым значением индекса l , пики для значения угла 73° вырождаются в диффузный пик. Последний пик связывается со сдвигом цепочечных макромолекул друг относительно друга вдоль гексагональной оси. Оценка дает стопроцентную кристалличность УПТФЭ.

Типичная рентгенограмма образца низкотемпературной фракции, полученной при вторичной диспергации, приведена на Рис.5. Она существенным образом отличается от рентгенограммы исходного УПТФЭ: имеются три узких пика для значения углов 4° , 9° , 16.5° , из характерных для УПТФЭ кристаллических пиков наблюдается лишь один (18°), тогда как другие отсутствуют, и в то же время, диффузные пики для углов 38° и 73° остаются. Увеличение температуры перегонки продукта в интервале $50\text{--}80^\circ\text{C}$ меняет лишь соотношение интенсивностей узких пиков линий, не меняя общего характера рентгенограммы. Рентгенограммы образцов, полученных перегонкой при средних температурах ($100\text{--}150^\circ\text{C}$), приведены на Рис. 6. Они напоминают

СО-П-2

рентгенограмму исходного УПТФЭ, но при углах меньше первого основного рефлекса имеется слабый диффузный пик в области 10° и острый пик на 7° . По-видимому, при этих температурах преимущественно образуется фракция, схожая по топологическому строению с УПТФЭ, но имеется и примесь низкотемпературных фракций. Рентгенограммы фракций, полученных при высоких температурах, имеют вид, полностью совпадающий с рентгенограммой УПТФЭ, изображенной на Рис. 4.

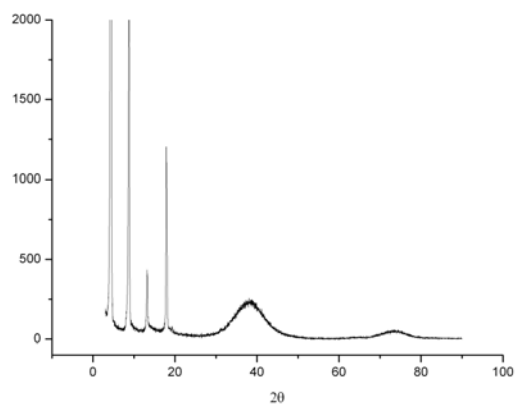


Рис. 5.

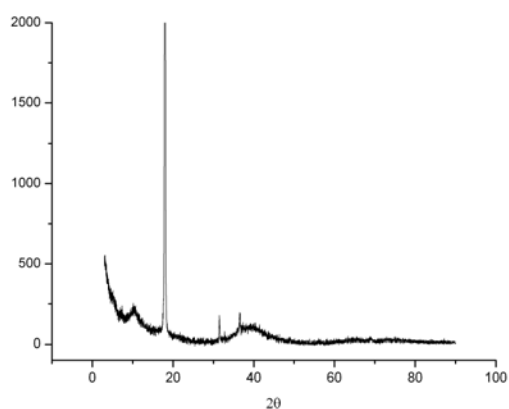


Рис. 6.

СО-П-3

УСТАНОВКА ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАНОЛА, ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА И СИНТЕТИЧЕСКОГО БЕНЗИНА БЛОЧНО - МОДУЛЬНОГО ТИПА

Долинский С.Э., Толчинский Л.С.¹, Малова О.В., Лишинер И.И.

Институт органической химии РАН, Москва

¹*Объединенный институт высоких температур РАН, Москва*

E-mail: dolser@ioc.ac.ru

Одним из основных источников загрязнения воздушного бассейна является автомобильный транспорт (в первую очередь автомобили с дизельным двигателем, так как сернистые соединения дизельного топлива после сгорания попадают в атмосферу практически на 100 %). Ежегодный рост выпуска автомобилей с дизельным двигателем означает увеличение потребления дизельного топлива и усиление негативного экологического воздействия. Объемы производства экологически чистого дизельного топлива с содержанием серы 0.05 % мас. в России незначительны и не превышают 10 % от общего производимого дизельного топлива. В ближайшие 5-10 лет, по прогнозам специалистов, увеличение спроса на дизельное топливо, в первую очередь малосернистое, может составить 20-30 %.

Выпуск экологически чистого дизельного топлива возможен как за счет модернизации установок прямой перегонки нефти, строительства установок гидрокрекинга вакуумного газойля и гидрирования дизельных топлив каталитического крекинга, коксования, термического крекинга, так и за счет создания новых технологий и процессов.

Примером может служить производство из природного газа диметилового эфира, который обладает высоким цетановым числом (ЦЧ=55-60), превышающим аналогичный показатель дизельного топлива, и низкой температурой кипения (-25 °С). Эти свойства ускоряют процессы смесеобразования и сгорания, обеспечивают хороший пуск дизельных двигателей при любых температурах, а также существенно улучшают экологические характеристики выбросов. Так, в частности, высокое содержание кислорода в ДМЭ (35 %) обеспечивает бездымное сгорание, и основными компонентами выброса являются углекислый газ и вода. Содержание окислов азота в отработанных газах ниже аналогичных показателей для дизельного топлива, сернистые соединения отсутствуют полностью.

Анализ тенденций производства метанола, диметилового эфира и моторных топлив в мире указывает, что при использовании в качестве сырья природного газа и при реализации новых технологий его переработки наблюдается снижение себестоимости продукции в 1,3-1,5 раза. Такие показатели стимулируют внедрение новых технологий. Наибольшую активность в данном направлении проявляют

компаний Shell, ExxonMobil, Syntroleum, Conoco, Sasan. Так, процессы получения ДМЭ из синтез-газа предлагаются фирмами NKK (Япония) и Haldor Topsoe (Дания) (реализованы на уровне пилотных установок). Японская корпорация "Нихон КоКан" (NKK) планирует приступить к строительству на Сахалине завода по производству ДМЭ.

Понятно, что использование современных технологий и альтернативного сырья (газа) откроет российским предприятиям новые возможности поставок продукции на местные рынки, удаленные от основных районов производства моторных топлив, снизит транспортные расходы и уменьшит их зависимость от внешней конъюнктуры рынка.

В предлагаемой установке как раз и использованы новые ресурсосберегающие промышленные технологии и энергохимические процессы производства синтез-газа, метанола, ДМЭ и бензина из природного газа, позволяющие устранить большинство недостатков, характерных для известных промышленных технологий. Процессы получения метанола из природного газа энергосамкнутые и экологически чистые, что позволяет использовать в качестве сырья газовые углеводороды малодобитных, низконапорных и удаленных от транспортных магистралей скважин. Это позволяет снизить себестоимость получения синтетических моторных топлив ниже себестоимости топлив, получаемых из нефтяного сырья¹. Установка спроектирована как автономная по энергетике с использованием на технологические нужды природного газа. Основные технические решения по установке и разработанной технологии апробированы на опытно-промышленных установках, защищены патентами.

По объему капитальных вложений и издержкам производства, данные технологии имеют преимущество перед известными зарубежными проектами, обеспечивая масштабирование от 2 до 100 тысяч тонн в год. Производство практически не вносит загрязнения в окружающую среду.

Материально-тепловой баланс в расчете на 1000 кг исходного сырья (природного или попутного газов) технологической цепочки составит: метанол – 1050 кг, ДМЭ – 740 кг, бензин типа АИ-93 - около 400 кг. При этом выход тепловой энергии с 1000 кг сырья – до 2,3 МВт.

Установка состоит из 5 блоков высокой заводской готовности: получения синтез-газа из природного газа, получения метанола из синтез-газа, получения ДМЭ из метанола, получения бензина из метанола или ДМЭ и блока разделения продуктов

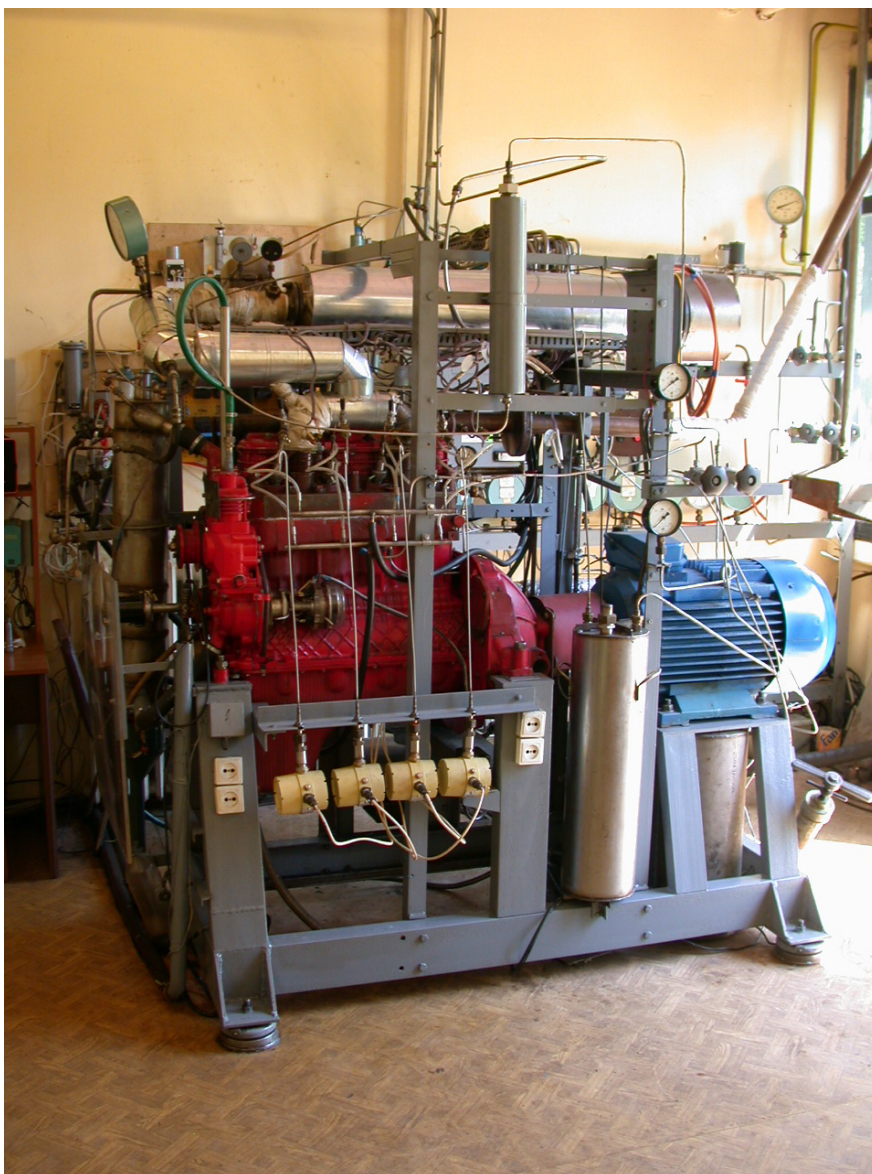
Установка монтируется на месте на платформах. Размер площадки для установки мощностью до 20-40 тысяч тонн в год (без учета склада готовой продукции) – 30x30 м. Транспортировка установки к месту монтажа осуществляется автомобильным

¹ Ориентировочная себестоимость производимой продукции по новой технологии для России: метанол - 60 долл./т, ДМЭ — 110 долл./т, моторные топлива — 140 долл./т.

СО-II-3

транспортом на стандартных грузовых платформах. Монтаж заключается в состыковке автономных блоков в единую систему.

Области применения установок: химическое производство, малые газовые месторождения, забалансовые скважины, попутные газы нефтедобычи, биоэнергохимические комплексы, системы жилищно-коммунального хозяйства и др.



Генератор получения синтез-газа на основе серийного дизельного двигателя.



Общий вид установки (химическая часть).

СО-П-4

ПОЛУЧЕНИЕ ПРИСАДОК И ИЗОМЕРИЗАТОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКООКТАНОВЫХ АВТОБЕНЗИНОВ

Кузнецов П.Н., Твердохлебов В.П.¹, Кузнецова Л.И., Санников А.Л.²

Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

¹*Сибирский государственный технологический университет, Красноярск*

²*ОАО «Ачинский НПЗ» ВНК, Ачинск*

E-mail: kuzpn@krsk.info

Снижение интенсивности воздействия техногенных факторов на окружающую среду является в настоящее время во всем мире приоритетной задачей новых технологий. Значительно повысились требования к качеству и составу автобензинов, введены новые жесткие ограничения на содержание компонентов, представляющих экологическую опасность. Отличительной особенностью традиционного бензинового фонда России является высокая доля бензина прямой гонки (25.2 %) и продуктов риформинга (52.8 %) и низкая доля бензина каталитического крекинга (9.6 %), изомеризата (1.5 %), алкилата (0.3 %). При значительно возросшей потребности в высокооктановом моторном топливе это требует существенной перестройки технологии производства. Процессы изомеризации и алкилирования рассматриваются как наиболее эффективные и рентабельные направления реконструкции действующих предприятий для повышения октановых характеристик автобензинов, соответствующих современным высоким требованиям к качеству и экологической чистоте.

На ОАО "Ачинский нефтеперерабатывающий завод" ВНК основным процессом, на базе которого производятся автобензины, является каталитический риформинг. Ужесточение требований к применению антидетонационных присадок на основе тетраэтил- и тетраметилсвинца и отсутствие процессов, производящих другие высокооктановые компоненты, определило необходимость разработки на первом этапе альтернативной антидетонационной присадки. Авторами [1] были выполнены исследования антидетонационных свойств большого числа производных ферроцена. Оказалось, что добавление α -гидроксиизопропилферроцена в количестве всего 0.01 % к топливной композиции, содержащей метилтретбутиловый эфир (МТБЭ), позволяет существенно увеличить ОЧ топлива. Была разработана технология производства новой присадки ФК-4, определены концентрационные диапазоны ее действия. Введение данной присадки в топливную композицию в микроколичествах (не более 0.02 %) позволило организовать на предприятии производство высокооктановых неэтилированных марок автобензина [2]. Технология производства, защищенная патентами [3, 4], включает применение присадки ФК-4 в комбинации с МТБЭ и другими присадками.

При “реформулировании” автобензинов изомеризация легких бензиновых фракций является стратегическим процессом, позволяющим повысить их октановые характеристики. Низкомолекулярные парафины от бутана до гексанов могут быть превращены на эффективном катализаторе в высокооктановые разветвленные изомеры. Изобутан является также базовым сырьем для производства МТБЭ, который не только увеличивает октановое число топлива, но и значительно уменьшает выбросы оксида углерода.

Сравнительно недавно в промышленность начали внедряться новые катализаторы на основе сульфатированных оксидов металлов, которые позволяют осуществлять процесс в среднетемпературной области 150-250 °С [5]. Активные системы представляют собой оксиды циркония, олова, титана, железа, модифицированные сульфат-, молибдат или вольфрамат-анионами [6-9]. Наибольший интерес представляет оксид циркония ZrO_2 , промотированный сульфат-анионами SO_4^{2-} .

Нами были выполнены исследования [10-12] по разработке метода синтеза сульфатированного оксида циркония для реакции скелетной изомеризации низкомолекулярных n-парафинов. Важной стадией синтеза активного катализатора является приготовление гидратированного предшественника, который получали путем осаждения из водного раствора цирконил хлорида и нитрата. Определены условия формирования гидратированного оксида с высокой поверхностью, условия сульфатирования, катионного промотирования, дегидратации и термической активации. Найденные условия обеспечивали получение сульфатированного оксида с высокой поверхностью и порами в сравнительно узком наноразмерном диапазоне, при этом максимальный объем порового пространства приходится на поры с размером 3-4 нм. При увеличении содержания сульфатных групп общий объем порового пространства изменяется незначительно, заметно увеличивается средний диаметр пор (до 8.6 нм). Активная форма катализатора представлена тетрагональной модификацией ZrO_2 с высокой поверхностью и закрепленными на ней сульфатными группами.

Промотирование сульфатированного оксида катионами Fe^{3+} , Al^{3+} значительно повышает каталитическую активность. Путем оптимизации условий приготовления и состава получены катион-промотированные платинированные катализаторы (СЦК), которые позволили осуществлять изомеризацию при температуре 150-175 °С практически с термодинамически равновесными выходами и селективностью 89-96 % (табл. 1).

СО-II-4

Таблица 1. Показатели изомеризации н-бутана на платинированных катализаторах на основе сульфатированного оксида циркония

Катализатор	V, час ⁻¹	°C	Выход	Селектив-	Выход побочных продуктов,				изо-C ₄ / н-C ₄
			изобутана, %	ность, %	масс.%				
					C ₁	C ₂	C ₃	C ₅	
СЦК-2	100	175	56.7	95.6	0.1	0.8	1.2	0.5	1.40
СЦК-1	25	150	58.1	89,4	0.4	1.2	3.5	1.8	1.66

Термодинамически равновесные значения изо-C₄/н-C₄:

при 175°C - 1.48; при 150°C - 1.65;

При содержании платины 0,5-1,0 % катализаторы работают достаточно стабильно, устойчивы к примесям воды: ее присутствие в количестве до 12–30 ppm (в зависимости от температуры) существенно не влияет на показатели изомеризации.

Литература:

1. Сачивко А.В., Твердохлебов В.П., Демьяненко Е.А., Поляков Б.В.. Российский химический журнал, 1999. XL11. С.176-185
2. Демьяненко Е.А., Карибов А.К., Твердохлебов В.П., Сачивко А.В., Асадчий О.Г. Вестник ВНК 1998. 1. С.86-89.
3. Патент РФ №2 061 736
4. Патент РФ №2 091 559
5. Gembicki S.A. Studies in Surface Science and Catalysis. 2000. V.130. P.147-155.
6. G.D.Yadav, J.J. Nair - Microporous and Mesoporous Materials, 1999, V.33, P.1.-48
7. A.Corma Chem Rev 1995, V.95, P.559
8. Arata K. - Adv. Catal. -1990, V.37, P.165-212.
9. X.-M.Song, A.Sayari Catal Rev.Sci. Eng.38.(3) (1996), P.329-412.
10. Kuznetsov P.N., Kuznetsova L.I., Zhyzhaev A.M., Pashkov G.L., Boldyrev V.V. Applied Catalysis A: General. 2002. 227. P.299-307.
11. Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Твердохлебов В.П., Санников А.Л. Наука производству, 2003, №1, С.57-59.
12. Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Жижаев А.М., Обухов Я.В., Ковальчук В.И., Твердохлебов В.П., Санников А.Л. Химическая технология, №1 (2004) 2.

ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ РИФОРМИНГА УГЛЕВОДОРОДОВ

Кузьмина Р.И., Кожемякин И.В.

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

E-mail: mpiib@mail.ru

В настоящее время каталитический риформинг является одним из важнейших процессов каталитического облагораживания прямогонных бензинов.

Промышленный процесс риформинга, несмотря на полувековое существование, непрерывно совершенствуется. Развитие рынков, обеспечение конкурентноспособности автомобильных бензинов, отказ от их этилирования, выполнение требований к защите окружающей среды, повышение эффективности использования действующих установок каталитического риформинга - вот лишь некоторые причины, обуславливающие необходимость снижения содержания токсичных веществ в топливах и выхлопных газах, углубления переработки нефти и вовлечения новых сырьевых ресурсов, введения в топлива сравнительно экологически чистых добавок (оксигенатов, алкилатов, изомеризатов) и поиск новых высоко стабильных, селективных и активных катализаторов риформинга. Все это ведет к непрерывному поиску новых, более совершенных модификаций процесса каталитического риформинга.

Одним из путей развития риформинга является создание новых каталитических систем, обеспечивающих получение «экологически чистых» высокооктановых моторных топлив, содержащих не более 55 % масс. ароматических углеводородов, и бензола не более 5 % масс.

В работе изучена каталитическая активность высококремнистых цеолитсодержащих катализаторах ЦВК-XI-953 и ZSM-III-895. Результаты превращений углеводородов показаны в таблице 1 в сравнении с промышленным алюмоплатинорениевым катализатором КР-108У.

СО-II-5

Таблица 1. Результаты превращения компонентов фракции 85-180 °С на Pt,Re/Al₂O₃ и ЦВК- XI-953 катализаторах.

Катализатор	$\Delta\sum_i C_5-C_{12}$, масс. %	$\Delta\sum_{Ar} C_6-C_{12}$ масс. %	$\sum C_1-C_3$, масс. %
Pt,Re/Al ₂ O ₃	2,0	18,8	10,6
ЦВК-ХI-953	15,7	0,3	12,9
ZSM-III-895	28,5	0,5	1,2

Основными реакциями риформинга, повышающими высокооктановые характеристики моторного топлива, являются: дегидрирование шестичленных нафтенов, дегидроизомеризация пятичленных нафтенов, ароматизация (дегидроциклизация) парафинов, изомеризация углеводородов, а также реакции, приводящие к раскрытию циклопентанового кольца и к превращению пятичленных нафтенов в парафины.

Установлено, что преимущества цеолитсодержащего катализатора заключается в высокой изомеризирующей способности по сравнению с алюмоплатинорениевым катализатором, что позволяет получать высококачественное моторное топливо из парафиновых углеводородов и низкооктановых углеводородных фракций. В то же время в процессе риформинга на цеолитных катализаторах снижается вклад гидрокрекинга, приводящего к образованию легких углеводородов C₁-C₃.

Показано, что реакции, протекающие на высококремнистых цеолитсодержащих катализаторах, обеспечивают высокий выход изопарафиновых углеводородов, отвечающих за облагораживание бензиновых фракций.

Таким образом, выявлено, что процесс каталитического риформинга низкооктанового сырья на исследованных катализаторах при пониженной температуре (400 °С), атмосферном давлении и без подачи водородсодержащего газа извне является перспективным способом производства «экологически чистых» реформулированных бензинов по упрощенной технологической схеме с меньшими энергозатратами процесса.

СО-П-6

**ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫЕ СМЕСИ НА БАЗЕ ТЕРМОСТОЙКИХ
ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ И ФТОРОПЛАСТА**

Ленская Е.В., Рогов В.Е.

Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ

E-mail: polymer@binm.baikal.net

Представлены результаты по разработке новых полимерных композитных материалов (КМ) на основе фторопласта-4 (Ф-4). Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что применение таких КМ позволяет повысить эксплуатационные характеристики, надежность машин и механизмов.

Защита деталей от износа - одно из приоритетных направлений в науке и экономике страны, т.к. приводит к продлению срока службы имеющейся техники, а в конечном итоге - к экономии материальных и финансовых ресурсов. В последние годы проблема износа обостряется в связи с интенсивным старением парка отечественных и импортных машин и с увеличением затрат на приобретение запасных частей, что особенно актуально для машиностроения, транспорта, сельского хозяйства, добывающей промышленности. При этом особенно остро стоит вопрос о продлении межремонтных сроков эксплуатации, т.е. о повышении долговечности и надежности деталей за счет использования ресурсосберегающих материалов и технологий.

Известно, что Ф-4 обладает целым рядом уникальных свойств, выделяющих его из всей массы остальных полимеров. Вместе с тем, Ф-4 свойственен ряд негативных качеств («псевдотекучесть», низкая износостойкость и твердость), затрудняющих его использование в качестве антифрикционного материала. Поэтому вопросам повышения эксплуатационных показателей Ф-4 уделяется значительное внимание. Настоящая работа посвящена решению проблемы повышения надежности и долговечности узлов трения применением Ф-4 и КМ на его основе.

В представленной работе были получены и исследованы новые КМ на основе Ф-4, термостойких полигетероариленов, полимер-полимерных смесей на основе полигетероариленов со структурой полувзаимопроникающих полимерных сеток (полу-ВПС). Выбор полигетероариленов для химической модификации поверхности трения Ф-4 обусловлен их высокой термостойкостью, высокими механическими и антифрикционными свойствами. Главная особенность разработанного способа

СО-II-6

модификации поверхности трения Ф-4 заключается в том, что термостойкие полигетероарилены и их смеси используются не в виде порошков, как обычно, а в виде раствора в органическом растворителе - N,N-диметилформамиде. Температура спекания КМ составляла 653,15 К. Следует отметить, что такой способ модификации поверхности Ф-4 позволяет достичь планируемой толщины, 1-2 мм, защитного слоя полигетероарилена, с небольшим расходом дорогостоящих термостойких полимеров ($\leq 2\%$ от массы Ф-4). При этом сохраняются свойства обоих полимеров, что также упрощает технологию переработки полигетероариленов в изделия и расширяет сферу их применения в качестве тепло- и термостойких материалов. Анализ полученных результатов (табл. 1) свидетельствует, что нанесение различных полимерных компонентов неоднозначно изменяет его деформационно-прочностные показатели.

Таблица 1. Физико-механические и триботехнические характеристики композиций

материал	$\sigma_p \cdot 10^6$, Н/м ²	ε_p , %	$f_{тр}$	$\Delta m \cdot 10^{-6}$, кг	
Ф-4	23,2-24,3	278-290	0,1	2380-2420	
Ф-4+ ПАИС	11,9-13,9	137-155	0,085	30-40	
Ф-4+ ПАБИ ($\eta_{пр}=0,60$)	13,0-16,2	175-195	0,09	50-60	
Ф-4 + ПИ ($\eta_{пр}=0,54$)	12,6-14,2	140-160	0,085	45-60	
Ф-4+ ПБИ	$\eta_{пр}=0,57$	16,6-18,5	175-195	0,09	65-70
	$\eta_{пр}=0,88$	18,1-19,6	200-210	0,09	60-70
	$\eta_{пр}=0,94$	18,9-20,3	205-215	0,09	70-80
Ф-4+ (ПБИ($\eta_{пр}=0,94$) /ПАИС) (50/50)	12,8-13,7	150-165	0,085	40-45	
Ф-4+ (ПБИ($\eta_{пр}=0,94$) /ПАИС) (90/10)	21,0-22,4	210-220	0,09	65-70	

$\eta_{пр}$ - приведенная вязкость, дл/г

Видно, что механические показатели (σ_p , ε_p) композитов незначительно уменьшаются по сравнению с чистым фторопластом. Причем, как и следовало ожидать, менее всего снизились значения σ_p и ε_p для ПБИ, имеющего большую молекулярную массу (или приведенную вязкость). Для ПАИС, характеризующегося образованием жесткой трехмерной структуры при термообработке, это изменение более заметно (показатели σ_p и ε_p ниже). Как видно из табл. 1, потеря массы в процессе износа, Δm , для исследованных материалов уменьшается в 30-80 раз. Наибольшее увеличение износостойкости наблюдается при нанесении слоя ПАИС, хотя σ_p и ε_p наименьшие. Коэффициент трения, $f_{тр}$, для всех полученных композиций изменяется незначительно, причем его величина стабильна за все время испытания.

Кроме того, были получены и исследованы физико-механические и триботехнические свойства принципиально новых КМ со структурой поверхностного слоя типа полу-ВПС.

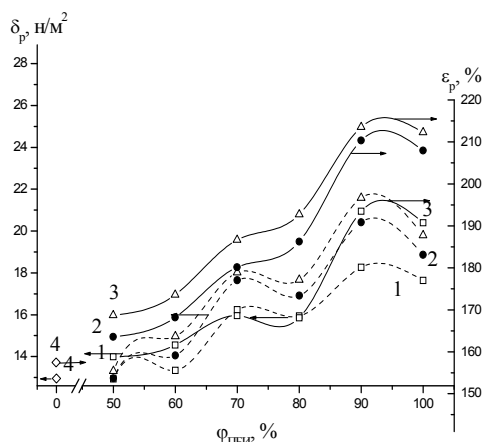


Рис. 1. Изменение σ_p и ε_p для КМ в зависимости от состава легирующего слоя и молек. массы ПБИ ($\eta_{пр} = 0,94$ (1); $0,88$ (2); $0,57$ (3) дЛ/Г), ПАИС (4).

На рис. 1 представлены результаты деформационно-прочностных исследований материалов. Как видно из рис. 1, значения σ_p и ε_p изменяются по всему составу не линейно. Характерной особенностью является то, что для смеси со структурой типа полу-ВПС состава 90/10 (ПБИ/ПАИС) значение как σ_p , так и ε_p несколько выше, чем при использовании чистого ПБИ. Основной причиной подобного изменения деформационно-прочностных показателей является различная термодинамическая устойчивость полученных полимер-полимерных смесей.

Введение в полимер-полимерную смесь большего (>50%) количества ПАИС приводит к ухудшению деформационно-прочностных характеристик. Массовый износ исследованных композиций уменьшается (по сравнению с чистым Ф-4) в среднем в 60-35 раз. Кроме того, с изменением состава износостойкость возрастает (по мере увеличения доли ПАИС в смеси) практически линейно.

Разработанные полимерные композитные антифрикционные материалы и покрытия могут найти применение для герметизирующих компрессорных устройств и сопряженных поверхностей трения, и также могут быть использованы в криогенной технике, при работе в глубоком вакууме, в узлах трения, как со смазкой, так и при ее отсутствии. Разработаны новые материалы с использованием Ф-4, позволяющие значительно улучшить работу современных узлов трения как во вновь разрабатываемых механизмах, так и продлить срок службы существующих машин и механизмов.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН, Пост. № 79 от 06.3.03., № 8.17 “Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов”.

СО-П-7

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЕЗАКТИВАЦИИ ПРОМЫШЛЕННОГО АЛЮМОПЛАТИНОРЕНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА РИФОРМИНГА

Ливенцев В.Т., Мощенко Г.Г., Аббасов М.М., Кузьмина Р.И.¹

ОАО «Саратовский нефтеперерабатывающий завод», Саратов

¹*Саратовский государственный университет, Саратов*

E-mail: liventsev_vt@npz-saratov.ru, kuzminaraisa@mail.ru

Работа посвящена исследованию изменения состава и физико-химических свойств алюмоплатинорениевого катализатора в процессе промышленной эксплуатации на установке риформинга ОАО «Саратовский нефтеперерабатывающий завод».

Изучена динамика изменения состояния поверхности алюмоплатинорениевого катализатора КР-108У. Методом порометрии проведено определение удельной поверхности, диаметра и объема пор для образцов свежего исходного катализатора КР-108У, отработавшего в реакторе процесса риформинга 6 лет (усредненная проба разных реакторов) и 7 лет. Каждый из образцов предварительно подвергался регенерации в токе воздуха при температуре 500 °С. Результаты порометрических исследований представлены в табл. 1.

Исследование динамики изменения структуры алюмоплатинорениевого катализатора КР-108У показало, что в период его эксплуатации в процессе риформинга происходит исчезновение микропор и увеличение числа макропор, приводящее к значительному увеличению суммарного объема пор. При этом $S_{уд}$ изменяется лишь на 3,2 м²/г.

Табл. 1. Результаты порометрических исследований катализатора КР-108У

Катализатор	Объем пор, м ³ /г	Диаметр пор, нм	Удельная поверхность, м ² /г
Образец 1997г.	0,368	9,0-19,0	140,0
Образец 2002 г. (4 реактора, средняя проба)	0,513	15,0	136,8
Образец 2003 г. Р-603 (экструзия - 2,8)	0,546	15,0	145,6
Образец 2003 г. Р-603 (экструзия- 1,8)	0,478	13,0	147,1
Образец 2003 г. Р-604 а, б (экструзия - 2,8)	0,536	17,0	126,1

Известно, что мезо- и макропоры катализатора ответственны за транспортировку реагентов в микропоры, где и осуществляется их превращение. Значительное сокращение микропор катализатора неизбежно приводит к снижению его активности в протекании всех реакций превращения углеводородов.

Показано, что структура катализатора, имеющего диаметр экструзии 2,8 мм, более чувствительна к воздействию температуры и давления, чем экструдированного с диаметром 1,8 мм.

Следует отметить, что удельная поверхность образцов катализатора КР-108У изменяется в области 147-126 м²/г, в зависимости от реактора и срока эксплуатации.

Испытание активности отработанного катализатора КР-108У проведено по стандартной методике превращения н-гексана на лабораторной установке проточного типа при T=450-500 °С.

Установлено, что отработанные образцы катализатора проявляют высокую активность в реакции крекинга с выходом продуктов C₁-C₅ до 40 % масс, при глубине превращения н-гексана 62-71 %.

Одновременно снижается вклад реакций дегидрирования и дегидроциклизации, протекающих на металлических центрах полиметаллических катализаторов риформинга. Содержание углеводородов изо-строения, содержание которых, наряду с аренами, повышает октановое число, составляет 11 %.

Исследование свойств промышленного алюмоплатинорениевого катализатора риформинга углеводородов КР-108У показало, что катализатор не устойчив к повышенной температуре (выше 500 °С). При длительной работе в процессе риформинга он теряет свои структурные характеристики, и должен эксплуатироваться лишь при температуре не выше 500 °С.

Снижение активности катализатора возникает за счет увеличения реакции крекинга углеводородов и снижения вклада реакций ароматизации и дегидроизомеризации.

Анализ результатов риформинга низкооктановой бензиновой фракции 85-180 °С показывает, что содержание продуктов изомеризации в риформате снижается на 2,8 % масс., что указывает на низкую изомеризующую активность изучаемого катализатора. Суммарное содержание компонентов C₁-C₃ в газе риформинга составляет 11,6 % масс., т.е. возрастает роль реакции крекинга углеводородов.

Величина октанового числа катализата, полученного из низкокипящей фракции, заметно увеличивается. Прирост октанового числа при риформинге на платинорениевом катализаторе составляет 15 пунктов по моторному методу.

СО-III-1

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ В КАЧЕСТВЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ

Байрамов Р.К., Михайличенко А.И.

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

E-mail: mikhayl@muctr.edu.ru

Известно, что к металлическим пигментам предъявляются определенные требования, например, по дисперсности (1-20 мкм), по форме – чешуйчатой или близкой к сферической и т.д. Известные способы получения порошков пигментного назначения можно разделить на два типа: дисперсионные (связанные с дроблением и распылением металла) и конденсационные (обусловленные внедрением дисперсных частиц из растворов солей или паров, например, электролиз солей металлов, разложение карбониллов металлов и т.д.) [1].

Состав продуктов, получаемых при электроэрозии металла, существенно зависит от условий проведения процесса. Установлено, что электроэрозионный процесс осуществляется в два этапа. Так, при электроискровом диспергировании алюминия в водных растворах, изменяя условия проведения процесса, можно получать как гидроксиды алюминия (ГА), так и порошок металла [2]. Наблюдаемое различие в получаемых продуктах связано с тем, что в зоне искрового разряда, где развивается температура более 10 000 градусов [3], наряду с получением диспергированных частиц металла происходит термическое разложение компонентов рабочего раствора с образованием продуктов термораспада, в том числе атомарного кислорода (АК), который окисляет частицы металла с образованием на их поверхности оксидных пленок (1 этап). При получении в зоне искрового разряда атомарного кислорода в достаточных количествах на поверхности частиц металла образуется защитная оксидная пленка, которая предохраняет металл от взаимодействия с рабочим раствором (рис. 1 в, г), т.е. препятствует протеканию «вторичного» процесса и, как следствие, при этом образуется порошок металла. Если же в зоне разряда получается недостаточное количество АК, то происходит частичное окисление диспергированного металла с образованием на его поверхности оксидной пленки, которая впоследствии оказывает заметное влияние на протекание «вторичного» процесса, происходящего в объеме с получением соответствующего продукта (рис. 1 а, б).

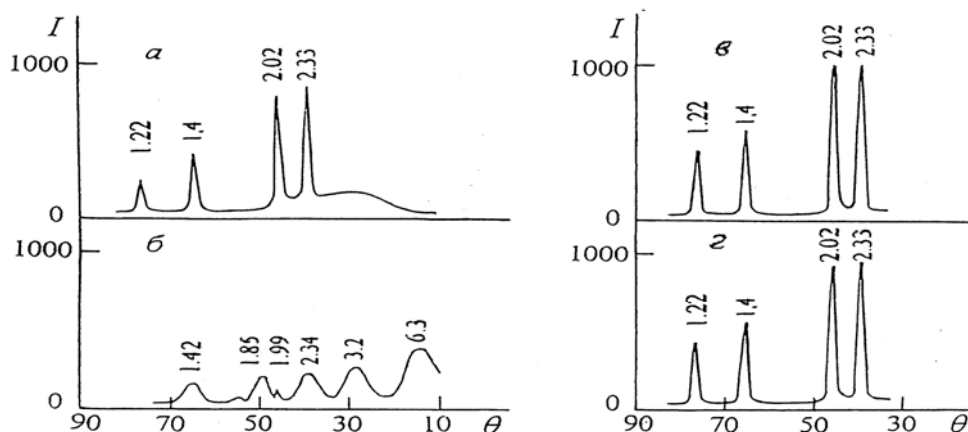


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов электроискрового диспергирования алюминия в рабочем растворе.

Рабочий раствор: а, б – 0,015 моль·л⁻¹ раствор нитрата аммония;
в, г – 0,022 моль·л⁻¹ раствор азотной кислоты.

Температура обработки пульпы Т (°С): а, б – 90; в, г – 25.

Время обработки пульпы τ(ч.): а – 0; б – 8; в – 0; г – 6.

Межплоскостное расстояние $d \cdot 10^2$ (пм): алюминий – 1.22; 1.4; 1.99; 2.02; 2.33;
псевдобемит – 1.42; 1.85; 2.34; 3.2; 6.3.

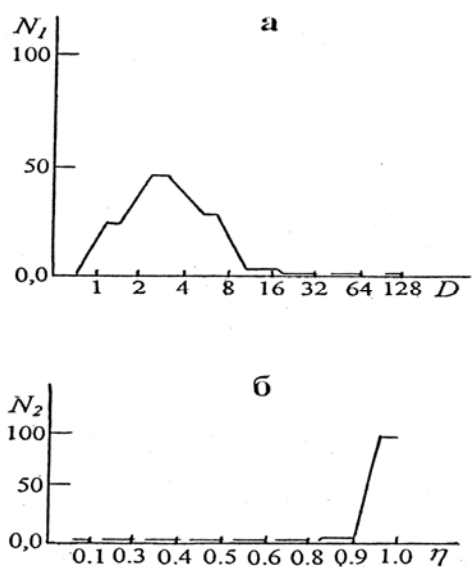


Рис. 2. Результаты морфологического анализа порошка алюминия при его электроискровом диспергировании.

Рабочий раствор – 0,019 моль·л⁻¹ раствор азотной кислоты.

Температура обработки пульпы 25 °С

Время обработки пульпы 5 ч

а – зависимость содержания N_1 (кол-во в %) от размера D (мкм) частиц алюминия.

б – зависимость содержания N_2 (кол-во в %) от фактора формы η (отн. ед.) частиц алюминия

Как видно из рис. 2, диспергированные частицы металла спустя 4 суток после их получения, в основном, скоагулированы во вторичные агрегаты со средним размером 3,8 мкм и очень узким распределением частиц по размерам.

Литература

1. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. Л.: Химия. 1974. 656 с.
2. Байрамов Р.К., Ермаков А.И., Ведерникова Н.Р. // ЖПХ. Т. 75. № 3. С. 419-421.
3. Аренков А.Б. Основы электрофизических методов обработки металлов. Л.: Машиностроение. 1967. 372 с.

СО-III-2

НАНОМАТЕРИАЛЫ В ПРЕПАРАТАХ АВТОКОСМЕТИКИ

Беклемышев В.И., Махонин И.И., Филиппов К.В., Барановский А.А.

*ООО «Лаборатория Триботехнологии», НИИ Физических проблем им. Ф.В. Лукина,
Москва, Зеленоград
E-mail: info@labtribo.ru*

Рассматриваются возможности применения наноматериалов при разработке препаратов автохимии, использование наноразмерных органических соединений и наноалмазов (фуллереноалмазов) для улучшения эксплуатационных свойств автополиролей марки "LUCKY BEE".

Научно-производственная компания «ЛАБОРАТОРИЯ ТРИБОТЕХНОЛОГИИ» (LT) работает в области трибологии и химмотологии. LT производит препараты серии «FENOM» и «LUCKY BEE», в т.ч. препараты топливных и масляных групп, препараты автокосметики. Препараты рекомендуется иметь в химмотологических аптечках автомобилей для защиты, обслуживания и профилактики двигателей и трансмиссий, лакокрасочных покрытий.

Загрязнение окружающей среды, некачественные дорожные покрытия — все это негативно сказывается на состоянии лакокрасочного покрытия кузова автомобиля. Для защиты ЛКП от воздействий окружающей среды и восстановления блеска используют полирующие средства (автополироли) на основе смеси восков. Защитные автополироли предыдущего поколения часто не справляются с поставленной задачей; нанесенная на покрытие восковая пленка является аморфной и недолговечной.

Новые возможности по улучшению эксплуатационных свойств защитных восковых пленок открываются при введении в состав полирующих эмульсий наночастиц, например, модифицированного бентонита или наноалмазов детонационного синтеза, структурирующих образующуюся на ЛКП восковую защитную пленку.

Органобентонит является структурообразователем дисперсных сред, придавая им тиксотропную структуру. Для улучшения структурообразующих свойств органобентонита в рамках данной работы исходный бентонит был модифицирован катионным поверхностно-активным веществом «Флактонит К-76» – четвертичной аммонийной солью перфторсульфокислоты. В результате модификации наночастиц глины происходит ионный обмен между подвижным катионом бентонита на

фторсодержащий катион ПАВ. В полирующий состав органобентонит вводился в концентрации 0,3-1 % от массы воска.

Наноалмазы детонационного синтеза вводились в полирующую эмульсию в концентрации 0,3-1 % от массы воска.

Проведенные испытания полирующих составов показали существенное улучшение эксплуатационных свойств защитных восковых пленок: устойчивость к температурным колебаниям, стойкость к процессу автомойки, полирующая способность, стойкость к ультрафиолетовому излучению.

На основе разработанных полирующих составов выпущены два вида автополиролей: «Всесезонная автополироль», «Универсальная автополироль», входящие в линию автокосметики «Lucky Bee».

Литература

1. Препараты «FENOM»: Химмотологический тюнинг автомобиля // Журнал «Масла и автохимия». С-Петербург : Концерн «Нива», 2004 г., № 6 (14). С. 29.
2. О пользе «химического оружия» // Журнал «АВТО&WOMAN».
1. Москва: ООО «АВТО МЕДИА», 2004 г., № 2 (6). С.56.

СО-III-3

ДИОРГАНИЛТЕТРАСУЛЬФИДЫ КАК ПРОТИВОИЗНОСНЫЕ И ПРОТИВОЗАДИРНЫЕ ПРИСАДКИ К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ

Сангалов Ю.А., Лакеев С.Н.¹, Карчевский С.Г.¹, Майданова И.О.¹

Институт нефтехимии и катализа АНРБ и УНЦ РАН, Уфа

¹ООО «Башкирский инновационный центр «Содействие», Уфа

E-mail: bic-sodeistv@mail.ru

Предложен метод получения диорганилтетрасульфидов, характеризующихся высоким уровнем смазывающих свойств в композициях базовых масел. По противоизносным и противозадирным свойствам синтезированные соединения превосходят известные диорганилдисульфидные присадки.

Эксплуатация современной и вновь создаваемой техники, в частности, автомобильного транспорта невозможна без высококачественных смазочных материалов. Последние, как правило, используются в сочетании с различными присадками, улучшающими свойства масел. Среди присадок важную группу составляют те, которые защищают смазываемые маслом поверхности, и среди них – противоизносные и противозадирные присадки. В основном, это соединения фосфора или серы или их сочетания. Исторически одним из главных способов получения серосодержащих присадок к маслам являлась реакция осернения органических соединений различных классов элементной серой при повышенных температурах [1]. При этом образуются сероорганические соединения с различным содержанием серы, растворимые в маслах (обязательное требование к присадкам). Однако, этим методом трудно синтезировать индивидуальные стандартные соединения, поэтому более предпочтительным является синтез серосодержащих присадок, исходя из доступных соединений определенного строения. К ним относятся, в частности, диалкилдисульфиды с одинаковыми или различными органическими радикалами, получаемые каталитическим взаимодействием алкилмеркаптанов с алкилгалогенидами в присутствии серы и щелочи [2]. Действие указанных соединений в качестве присадок основано на легком расщеплении связи S-S и образовании на поверхности металла защитного слоя из сульфида железа.

Полагая, что удлинение цепочки из атомов серы увеличивает ее реакционную способность за счет уменьшения энергии связи S-S [3], мы предложили в качестве потенциальных присадок диорганилтетрасульфиды с различными органическими

СО-III-3

радикалами: $(C_6H_{13})_2S_4$, $(C_{10}H_{21})_2S_4$, $(C_6H_5CH_2)_2S_4$, $(i-C_3H_7OOCCH_2)_2S_4$, $(n-C_4H_9OOCCH_2)_2S_4$, $(n-C_7H_{15}OOCCH_2)_2S_4$, $(C_8H_{17}OOCCH_2)_2S_4$. Синтез приведенных соединений осуществлялся простым и удобным способом – взаимодействием тетрасульфида натрия с алкилгалогенидами в неводной среде при температуре 20-70 °С. Исследования смазывающих свойств диорганилтетрасульфидов определялись на четырехшариковой машине трения в базовой основе масел с кинематической вязкостью класса 100 по ISO. Добавки вводились в концентрации, обеспечивающей содержание серы в композиции на уровне 0,6-0,7 % мас., при которой эффективно работают редукторные масла с товарными противозадирными присадками.

Значение характерных параметров, по которым можно судить о смазывающих свойствах тетрасульфидных присадок в сравнении с дисульфидными, приведены в таблице.

Наименование показателя	Значение	
	R_2S_4	R_2S_2
Индекс задира, кгс	60-77	40-66
Критическая нагрузка, кгс	100-130	90-126
Нагрузка сваривания, кгс	400-530	280-400

Из таблицы видно, что диорганилтетрасульфиды отличаются более высоким уровнем показателей, чем диорганилдисульфиды, причем в отсутствии присадок показатели масел хуже в 2-3 раза. Как и в случае дисульфидных соединений, применение тетрасульфидов требует обязательного подбора антиокислительных и антикоррозионных присадок.

Были получены также диорганилтетрасульфиды, содержащие хлор и гидроксильные группы в органическом радикале. Эти соединения могут представлять интерес как с точки зрения усиления противоизносных (противозадирных) свойств, так и с точки зрения их использования в композициях водных смазочно-охлаждающих жидкостей для процессов металлообработки.

Литература

1. Прокофьев К.В., Кольцова В.А., Сангалов Ю.А. Башк. хим. журн., 2002, т. 9, № 2, с. 36
2. Кириченко Г.Н., Ханов В.Х., Ибрагимов А.Г. и др. Нефтехимия, 2003, т. 4, № 6, с. 468
3. Tobolsky A.V., Macknight W.J. Polymer Sulfur and Related Polymers, N.Y., 1965, 140 p.

СО-III-4

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ И ОКСИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Синяев В.А., Левченко Л.В., Шустикова Е.С., Григгс Д.¹, Легерос Р.З.²

*Институт химических наук, Министерство образования и науки Республики Казахстан,
Алматы, Республика Казахстан*

¹*Бэйлоровский стоматологический колледж, Даллас, Техас, США*

²*Нью-Йоркский университет, Нью-Йорк, США*

E-mail: sinva@mail.ru

В докладе приводится краткая информация о разработках, выполненных и ведущихся в лаборатории химии неорганических материалов Института химических наук Министерства образования и науки Республики Казахстан в области неорганических материалов.

Методом анодного растворения металлического лома в специально разработанном двухкорпусном погруженном реакторе [1] получены гидроксиды железа, алюминия и некоторых других металлов. Среди них особый интерес представляют соединения железа, которые после окисления кислородом воздуха в жидкой фазе (в состоянии суспензии) образуют гидратированные оксиды железа (II,III), а после окисления в контролируемых условиях – безводные оксиды от Fe_3O_4 до Fe_2O_3 . Полученным веществам присущи однородность и дисперсность порядка 0,5-1,0 мкм. Испытания показали, что материалы обладают свойствами классических железоксидных пигментов черного, всевозможных оттенков коричневого, кирпичного и вишневого цветов, в зависимости от условий получения (рис. 1a-1f).

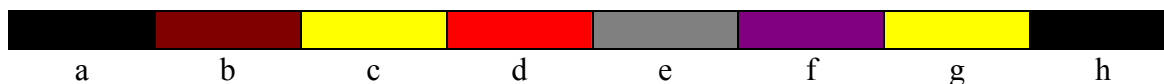


Рис. 1. Цвет синтетических железоксидных пигментов

Синтезированы еще более тонкодисперсные оксиды желто-оранжевого цвета со свойствами лессирующих пигментов (рис. 1g). В присутствии фосфатов отмечено образование веществ, окрашенных в бежевый и кремовые цвета. Синтетические железоксидные пигменты могут использоваться в составе красок, лаков, для окраски металла, дерева, пластмасс, натуральных и искусственных кож и т.п. Они обладают также свойствами абразивов с пониженной твердостью, использующихся для

полирования стекла и сплавов цветных металлов. Более выраженные абразивные свойства характерны для оксидов, получаемых по этой же технологии из алюминиевого лома. Метод позволяет перерабатывать в гидроксиды и оксиды также и другие металлы.

Антикоррозионные коричневые и темно-коричневые пигменты (рис. 1h), молекулярную основу которых составляют оксиды и фосфаты железа (III), получены нами с использованием другой (сухой) технологии из отхода фосфорной промышленности - феррофосфора.

Окислением металлов полимерными фосфатами в защитной атмосфере или в вакууме получены фосфиды никеля, железа, хрома, индия и других металлов [2]. Фосфиды никеля, растворяясь в избытке металлического никеля, образуют низкоплавкие сплавы с адгезией к нержавеющей сталям. Это открывает возможность использования их в качестве твердых припоев.

В соответствии с программой, финансируемой Международным научно-техническим центром (ISTC), совместно с учеными из США ведутся работы по созданию биоматериалов и биокерамики на основе фосфатов кальция. Соосаждением из водных растворов получена группа аморфных веществ с составом, близким к гидроксиапатитному. В их структуру интеркалированы ионы d-элементов: меди, серебра, палладия и др. После термической обработки фосфаты образуют материалы со свойствами плотной или пористой, с разным размером пор, керамики (рис. 2).

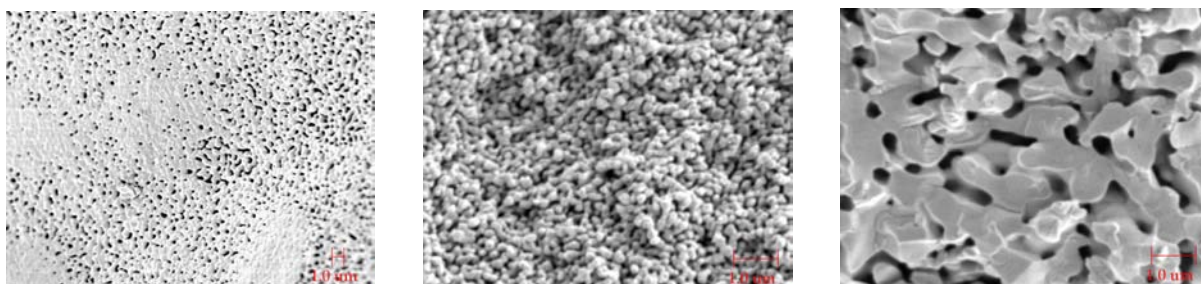


Рис. 2. Микрофотографии образцов кальцийфосфатной керамики

Благодаря высокопористой структуре фосфаты кальция могут использоваться не только в медицине как биоматериалы, но и в качестве фильтрующих средств, а также катализаторов окисления и других химических процессов. Керамика получается также с помощью реакции полифосфата кальция с природными алюмосиликатными минералами, например, с каолином. Последний был использован также для создания

СО-III-4

фосфато-силикатных композиций, которые под воздействием теплового удара образуют твердые пены с низкой теплопроводностью (рис. 3).



Рис. 3 Снимок фрагмента фосфатосиликатной пены

Литература

1. Устройство для получения труднорастворимых гидроксидов металлов. Патент Республики Казахстан № 5941, 04.08.1995 (В.А. Синяев, Л.В. Левченко, Е.С. Шустикова)
2. Способ получения фосфида металла. Патент Республики Казахстан № 8809, 02.12.98. (В.А. Синяев, А.А. Седунов, Е.С. Шустикова, Л.В. Левченко, А.П. Ауешов)

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОЛИФ ИЗ ОТХОДОВ ПИЩЕВЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Тлеукеева Ж.А., Мирзаев А.А., Кыбраева Н.С., Исабаев Н.Н.

Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова, Шымкент,

Республика Казахстан

E-mail: koncel@ukgu.kz, biblioteka@ukgu.kz

Приготовлены олифы из полувысыхающих растительных масел, полученные из отходов пищевых производств южных регионов Казахстана. В качестве сырья использованы семена сафлора, хлопка и косточки винограда (отходы консервного и винного заводов). Масла получены прессованием и экстракцией. Измерены основные физико-химические показатели масел сафлора, хлопка и винограда. Полученные масла используют в автокосметике.

Основным компонентом любого лакокрасочного материала является пленкообразователь – вещество, способное на поверхности твердого тела образовывать более или менее хорошо прилипающую к нему и достаточно прочную пленку. Один из основных пленкообразователей для лакокрасочных материалов – олифа; ее получают олигомеризацией различных растительных масел. При нанесении олифы тонким слоем на какую-либо поверхность она образует через некоторое время тонкую пленку, обладающую определенным комплексом физико-механических и защитных свойств. С химической точки зрения этот процесс представляет собой дальнейшую полимеризацию, происходящую под действием кислорода воздуха. Для ускорения полимеризации к олифе добавляют различные сиккативы (соли, образованные металлами переменной валентности, например, свинцом, марганцем, кобальтом и некоторыми органическими кислотами – это синтетические жирные, нафтеновые и смоляные кислоты).

Олифа – более густая, чем исходное растительное масло, жидкость, быстрее высыхает, способна образовывать более толстые покрытия, лучше удерживает твердые частицы пигментов и наполнителей во взвешенном состоянии. Существуют и другие пленкообразователи, приготовляемые с частичным использованием растительных масел, или вообще без них. Это так называемые комбинированные, композиционные или синтетические олифы.

На кафедре «Аналитической и физколлоидной химии» ЮКГУ им. М. Ауезова получены растительные полувысыхающие масла из семян хлопка, сафлора и косточек винограда. Поставщиками масличного сырья были фермерские хозяйства,

СО-III-5

производящие и перерабатывающие хлопок и сафлор, а также консервные заводы по переработке фруктов и овощей Южных регионов Казахстана.

Растительные масла получали прессованием и экстракцией (использовали низкокипящие фракции бензина) семян растений. Далее с целью получения олиф растительные масла подвергались нагреву с продувкой через них воздуха и с добавлением сиккатива. Добавлением в смесь некоторого количества высыхающих масел получена высококачественная олифа, не уступающая олифам из льняного и тунгового масел.

Для растительных масел хлопка, сафлора и винограда нами измерены физико-химические характеристики, которые представлены в таблице 1:

Таблица 1

Физико-химические показатели растительных масел

Масла	Масличность, %	Йодное число, I ₂ /100 г	Кислотное число, мг КОН	Число омыления, мг КОН	Показатель преломления	Плотность
Хлопковое	24-27	114-137	0,2	191-198	1,4737	0,9255
Сафлоровое	42-52	130-155	5	188-194	1,4679	0,9182
Виноградное	10-14	140-150	4	175-183	1,4533	0,9013

Растительные масла по химическому составу представляют собой на 95-97 % смесь триглицеридов высших насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, преимущественно C₁₆ и C₁₈. На свойство пленок, получаемых при высыхании масел, основное влияние оказывают количество двойных связей и расположение их в триглицеридах масел. Высыхающие масла содержат, главным образом, триглицериды кислот с двумя и тремя двойными связями (линолевой, линоленовой, элестеариновой); полувысыхающие – триглицериды с одной и двумя двойными связями (линолевой, олеиновой).

Жирнокислотный состав растительных масел может варьироваться в зависимости от климатических условий; в известных пределах он может изменяться благодаря селекции семян.

Химия жиров включает определение множества различных «показателей», не являющихся константами, как показатели индивидуальных веществ, так как масла

СО-III-5

представляют собой смеси различных соединений. Однако, нельзя не признать, что эти «показатели», разумно примененные в отношении чистых продуктов, дают ценные сведения о них и в большинстве случаев остаются средством определения и достаточного контроля этих продуктов в лабораториях, не имеющих специального оборудования.

Полученные масла можно использовать как составляющие красок в автокосметике.

СО-IV-1

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДОРОЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ И БИТУМНЫХ МАСТИК ИЗ АМБАРНЫХ НЕФТЕЙ

Маркнренков Ю.А., Самбетбаева А.К., Чалов А.К.

Институт химических наук им. А.Б. Бектурова Министерства образования и науки

Республики Казахстан, Алматы, Казахстан

E-mail: sinva@mail.ru

Показано применение нефтесодержащих отходов и их твердых остатков после отделения углеводородной фазы для получения дорожно-строительных материалов.

В связи с намечающимися широкомасштабными мероприятиями по строительству и ремонту стратегических автомагистралей Казахстана, а также бурным развитием трубопроводного транспорта, получение новых, качественных дорожных материалов и клеевых основ для защитных покрытий трубопроводов приобретает особую актуальность.

В настоящее время потребность Казахстана в дорожных материалах и изоляционных битумах удовлетворяется за счет России, в то время как в Казахстане имеются огромные запасы тяжелых высокосмолистых нефтей. Однако, переработка их в битумы традиционным методом является не вполне рентабельной, поскольку высокотемпературное окисление тяжелых остатков нефтей значительно снижает адгезионную способность полученных продуктов.

Поэтому получение качественных вяжущих материалов непосредственно из тяжелых нефтей имеет научное и прикладное значение. Одним из способов решения этой проблемы является получение битумов с заданными свойствами. Переработку высокосмолистых нефтей рационально проводить в местах их потребления, на специальных битумных мини-заводах, для которых битумы являются основной и главной продукцией.

Нами освоен новый нетрадиционный способ получения битумов с заданными свойствами – непосредственно из нефтей, введением модифицирующих и композиционных добавок. В качестве сырья использовались амбарные забалансовые нефти.

СО-IV-1

Полученные битумные мастики могут быть использованы в качестве подклеивающего слоя в антикоррозионных покрытиях при ремонте и строительстве нефтепроводов.

До последнего времени нефтяные ресурсы считались практически неисчерпаемым сырьевым источником для получения разнообразных важных продуктов. Однако, непрерывный рост цен на нефть, истощение ее запасов потребовали поиска альтернативных ресурсов. Доступным сырьем могут служить нефтесодержащие отходы, в связи с чем их утилизация и переработка становятся задачей не только экологической, но и экономической [1].

Шламы обычно представляют собой тяжелые нефтяные остатки, содержащие в среднем (мас. %): нефтепродуктов 10-56, воды –30-85, твердых примесей –13-46 [2]. Проблема переработки шламов до сих пор не решена, что обусловлено их высокой устойчивостью, особенностями состава и свойств, постоянно изменяющихся под воздействием атмосферы при хранении в открытых амбарах. Со временем происходит «старение» отходов, вследствие испарения легких фракций, окисления и осмоления нефти, образования коллоидно-мицеллярных конгломератов, дополнительного попадания неорганических механических примесей.

Компонентный состав исходных нефтесодержащих отходов и их твердых остатков после отделения органической части приведен в таблице 1.

Таблица 1.

Компонентный состав нефтеотходов и их твердых остатков после отделения углеводородной фазы

Нефтеотходы	Состав, мас. %		
	нефтепродукты	мех. примеси	вода
Нефтешлам	76,8	8,0	15,2
Загрязненный нефтью грунт	30,5	67,4	2,1
После переработки			
Твердый остаток нефтешлама и песка	19,1	78,4	2,5
Твердый остаток загрязненного нефтью грунта	15,8	84,2	-

СО-IV-1

Из данных таблицы видно, что содержание остаточных нефтепродуктов в твердом остатке нефтешлама и загрязненного нефтью грунта составляет 19,1 и 15,8 %, соответственно.

В процессе разработки метода отделения механических примесей выяснилось, что при термической обработке загрязненных грунтов значительная часть наиболее легких компонентов нефти улетучивается, и в грунте остаются тяжелые асфальтосмолистые компоненты, которые на поверхности минерального материала до остывания приобретают необходимую вязкость для обеспечения требуемой прочности и устойчивости твердого остатка. При таком способе переработки частицы грунта не только не мешают процессу, но даже выполняют полезную роль теплоносителя. Поэтому были исследованы твердые остатки модельных смесей, после отделения нефтяной фазы, на их пригодность как компонента для приготовления холодных асфальтобетонных смесей.

Физико-механические свойства асфальтобетонных смесей соответствуют требованиям ГОСТа 9128-84. В начальный момент остатки нефти оказывают разбавляющий эффект на применяемый битум. Со временем, за счет окисления на открытом воздухе и по мере увеличения вязкости битума, прочность асфальтового покрытия возрастает, т.е. асфальтобетонная масса из данного материала пригодна для дорожного строительства. Преимуществами асфальтобетонной смеси являются низкая стоимость и однородность за счет использования природного песка, а также применение отходов и местных материалов для получения асфальтового бетона.

Литература

1. Маркнренков Ю.А., Айтымбетов Н.Ш., Арынов К.Т. Новые материалы на основе промышленных отходов. Алматы.:Тауар, 1997. 296 с
2. Мазлова Е.А., Мещеряков С.В. Экологические характеристики нефтяных шламов// Химия и технология топлив и масел. 1999. №1. С. 40-42.

СО-IV-2

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ДОРОЖНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ
БИТУМА БНД 90/130, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИМЕРАМИ**

Митюшина С.А., Никифорова Т.В., Петров В.Г., Кольцов Н.И.

Чувашский государственный университет, Чебоксары

E-mail: koltsov@chuvsu.ru

Разработаны новые составы дорожных покрытий на основе битума БНД 90/130, модифицированного различными полимерами. Исследованы физико-механические и теплофизические свойства полученных покрытий. Показана возможность значительного расширения температурного интервала эксплуатации дорожных покрытий на основе модифицированного битума.

Асфальтобетонные покрытия являются наиболее распространенными для автотранспорта и пешеходов. Однако, срок их эксплуатации ограничен, что требует дополнительных капитальных вложений на их ремонт [1, 2]. Разрушение дорожных покрытий связано не только с интенсивностью их эксплуатации, но с резкими изменениями климатических условий. При этом покрытия подвергаются многократным циклическим нагрузкам как в течение года, так и в течение суток: летом покрытия могут нагреваться до $+70^{\circ}\text{C}$, а зимой охлаждаться до -40°C , в течение суток температура может изменяться на 10-50 градусов. Такие изменения температуры приводят к периодическому оттаиванию и замерзанию влаги, находящейся в покрытиях, что приводит к их разрушению. Наиболее подвержены разрушению покрытия, содержащие значительные количества минеральных наполнителей и битума, поскольку в асфальтобетоне данные компоненты абсорбируют большие количества влаги. Кроме того, при отрицательных температурах битум становится хрупким под действием динамических нагрузок, создаваемых движущимся автотранспортом, что, в свою очередь, приводит к быстрому разрушению дорожного покрытия. Для увеличения долговечности дорожных покрытий необходимо модифицировать используемые для их изготовления минеральные наполнители и битумы [1]. В данной работе проводилась модификация битума марки БНД 90/130 полимерными добавками: полиуретанами, синтетическим каучуком изопреновым (СКИ), бутилкаучуком (БК), резиновой крошкой, обувным термоэластопластом с 10 % содержанием винилхлорида.

Известно, что битумы представляют собой сложную коллоидную систему, состоящую из асфальтенов, смол и масел, в которых имеются различные функциональные

СО-IV-2

группы, способные взаимодействовать с различными полимерами [2, 3]. Поэтому модификация битума полиуретанами проводилась путем введения изоцианатсодержащих соединений, которые вступают в реакции уретанирования с подвижными атомами водорода функциональных групп компонентов битума. Непредельные связи полимеров (СКИ, БК, резиновая крошка, обувной термоэластопласт) взаимодействуют с компонентами битума по радикальному механизму. После соответствующей термообработки модифицированного битума получали покрытия, для которых исследовались зависимости прочности при разрыве, относительного удлинения, Модуля Юнга, адгезии к стали, водопоглощения, температуры стеклования и температуры текучести от количеств вводимых полимеров. Установлено, что с увеличением содержания полимеров прочность при разрыве и относительное удлинение возрастают до 200 %. Вводимые в битум полиуретаны расширяют интервал высокоэластичности дорожного покрытия, что позволяет эксплуатировать его при температурах от -70°C до $+120^{\circ}\text{C}$. При введении в битум бутилкаучука, резиновой крошки и обувного термоэластоласта изменения перечисленных показателей менее выражены. Добавки полиуретанов в битум незначительно увеличивают водопоглощение дорожного покрытия, а добавки других полимеров мало изменяют эту величину. Из исследованных модификаторов для битума БНД 90/130 лучшими являются добавки изоцианатсодержащих соединений в количестве 5-15 % от массы покрытия. Эти добавки образуют уретановые связи с компонентами битума, что приводит к значительному повышению эксплуатационных свойств покрытия. Результаты приведенных исследований показывают, что полученные битум-полимерные составы соответствуют требованиям дорожных покрытий. Дорожные покрытия на основе модифицированного полимера битума обладают улучшенными физико-механическими свойствами при достаточно малом содержании полимеров, что увеличивает срок их эксплуатации при незначительном повышении себестоимости.

Литература

1. Дорожный асфальтобетон /Под ред. Л.Б. Гезенцева. – 2-е изд., перераб. и доп. М.: Транспорт. 1985.- 350 с.
2. Печеный Б.Г. Битум и битумные композиции. М.: Химия. 1990.- 256 с.
3. Кисина А.М., Куценко В.И. Полимербитумные гидроизоляционные материалы. Л.: Стройиздат. 1983.- 134 с.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОВОЛОКНА И МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ - АККУМУЛЯТОРЫ ВОДОРОДА

Караева А.Р., Третьяков В.Ф., Лapidус А.Л.¹

Московская академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, Москва

¹*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва*

E-mail: karaevaar@yukos-rd.ru

В работе представлены результаты исследований поглотительной способности синтезированных образцов углеродных нановолокон (УНВ) по водороду статическим объемным методом при давлении 12 МПа и температуре 25 °С.

Показано, что условия синтеза УНВ и порядок проведения операций модификации УНВ оказывают влияние на их способность поглощать водород и степень необратимой адсорбции.

Образцы УНВ синтезировали при температурах 400-800 °С диспропорционированием оксида углерода на поверхности железосодержащего катализатора с последующей их модификацией различными способами - деметаллизацией и термической обработкой.

Исследование структуры синтезированных материалов проводились методами электронной микроскопии (просвечивающая, сканирующая) и рентгеновской дифрактометрии. Микрофотографии образцов углеродных материалов показали, что их структура в зависимости от условий синтеза и модификации претерпевает существенные изменения, а их анализ позволил определить наружный (D) и внутренний (d) диаметры волокон. Рентгеновские дифрактограммы образцов УНВ позволили установить, что размер кристаллитов (L) и величина межслоевого расстояния (d_{002}) волокон изменяется в широких пределах ($L=2,9\div 11,5$ нм и $d_{002}=0,3440\div 0,3355$ нм).

Показано, что при высоких температурах (600-800 °С) образуются более графитированные структуры. Наиболее графитированный продукт, синтезированный при 800 °С и объемной скорости подачи CO 800 час⁻¹, имел сорбционную емкость 6,0 ммоль/г, которая на 10÷25 % больше, чем у модифицированных при тех же температурах образцов, но полученных при более низких температурах. При этом, размер кристаллитов составил 11,5 нм, а межплоскостное расстояние 0,3355 Å, что очень близко к размеру между базисными плоскостями идеального графита.

Образцы синтезированных УНВ проявляют достаточно высокую адсорбционную емкость по водороду и их можно рассматривать как аккумуляторы водорода.

СО-V-2

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНОЛА ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Мосидзе В.П., Бахтадзе В.Ш.

Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И. Агладзе АН Грузии, Тбилиси

E-mail: sophie26@posta.ge

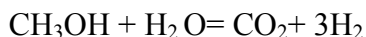
Изучена активность марганцево-медных катализаторов в процессе конверсии метанола водяным паром. Показано, что катализатор (Cu:Mn=1:3) имеет самую высокую активность и селективность. В оптимальных условиях ($t=325\text{ }^{\circ}\text{C}$, $W=500\text{ ч}^{-1}$ и отношении $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=1:3$) общая степень конверсии (α) равна 94,0 %. Остаточное содержание монооксида углерода в конвертированном газе составляет $\approx 2,5\text{ \% об.}$ В результате конверсии метанола водяным паром получается конвертированный газ (об. %): $\text{H}_2=75,0$; $\text{CO}=2,5$; $\text{CO}_2=22,5$.

Спирты, в частности метанол, считается альтернативным топливом для двигателей внутреннего сгорания (ДВС). В цилиндры двигателей может подаваться как чистый метанол, так и его смесь с бензином. Для экономии топлива выгоднее использовать продукты каталитического разложения метанола: смесь водорода с монооксидом углерода. Одновременно можно добиться и значительного снижения содержания монооксида углерода в выхлопных газах [1].

Ранее нами для реакции разложения метанола на H_2 и CO был подобран марганец-палладиевый катализатор МПК-1 [2]. Было показано, что при температуре $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ и объемной скорости паров метанола в смеси с инертным газом $W 1000\text{ час}^{-1}$, на катализаторе МПК-1 обеспечивается 91,0-93,0 %-ная степень превращения метанола в H_2 и CO .

Как показывает анализ литературных данных [3, 4], по сравнению с процессом прямого разложения метанола на H_2 и CO , более выгодным может оказаться вариант каталитической конверсии метанола водяным паром. Водород, полученный путем паровой конверсии метанола, после дополнительной очистки от CO_2 , может найти применение и как топливо для ДВС, и в тех областях техники, где необходимы надежные генераторы водорода.

Реакция конверсии метанола водяным паром идет в две стадии:



Стадия (1) – это реакция, обратная синтезу метанола, далее в присутствии водяного пара моноокись углерода конвертируется согласно стадии (2).

Для процесса конверсии метанола водяным паром был подобран Mn-Co-Zn [5] катализатор на модифицированном носителе ШН-2М. Было показано, что на Mn-Co-Zn катализаторе в оптимальных условиях ($t=500^\circ\text{C}$, $W=500 \text{ ч}^{-1}$ и отношении $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=1:1,2$) степень превращения метанола равна 90-92 %. В сухом конвертированном газе остаточное содержание монооксида углерода равно 8-10 %. Целью настоящей работы явилось снижение температуры процесса и остаточного содержания монооксида углерода в конвертированном газе.

Паровая конверсия метанола изучалась на лабораторной установке проточного типа [2]. Газообразные продукты (H_2 , CO , CH_4 и CO_2) анализировались на хроматографе ЛХМ- 8МД. Активность катализатора оценивалась общей степенью конверсии метанола и монооксида углерода (α), а селективность – отсутствием побочного продукта, в частности, метана, в сухом конвертированном газе.

Образцы катализаторов для исследования готовились из отходов-шламов обогащения марганцевых руд Чиатурского месторождения и реактивной азотнокислой меди. Обработка марганцевых шламов и азотнокислой меди проводилась концентрированной 40-45 %-ной азотной кислотой по технологии [6]. Полученные порошки гидроксида марганца и меди смешивались в различных соотношениях и обрабатывались азотной кислотой с получением однородной массы для формования гранул. Сушка и термообработка гранул проводились при 120 и 600 °С. Таким образом были получены марганцевый, медный и смешанные марганцево-медные образцы катализаторов.

Сравнительные результаты испытания вышеуказанных образцов катализаторов в стандартных условиях ($W=500 \text{ ч}^{-1}$, $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=1:3$, $t=300-450^\circ\text{C}$) показывают, что марганцево-медный (Cu:Mn=1:3) образец обладает более высокой активностью и селективностью.

Результаты испытания по конверсии метанола на марганцево-медном катализаторе (Cu:Mn=1:3) в диапазоне температур 300-350 °С, $W=250-1000 \text{ ч}^{-1}$ (по пару метанола) и отношении $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=1:1-4$ представлены на рис. 1, 2. Данные,

CO-V-2

представленные на рисунках, показывают, что с повышением температуры (при отношении $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=1:1-4$, $W=250-500-1000 \text{ ч}^{-1}$ и $t=300-325-350^\circ\text{C}$) общая степень конверсии метанола (α) приближается к максимуму и составляет 75-94-96 %, соответственно. На основании полученных данных можно заключить, что оптимальной температурой и объемной скоростью процесса являются: $t=325^\circ\text{C}$, $W=500 \text{ ч}^{-1}$ при отношении $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=1:3$. В оптимальных условиях получается конвертированный газ с остаточным содержанием монооксида углерода $\approx 2-2,5\%$ (рис. 2).

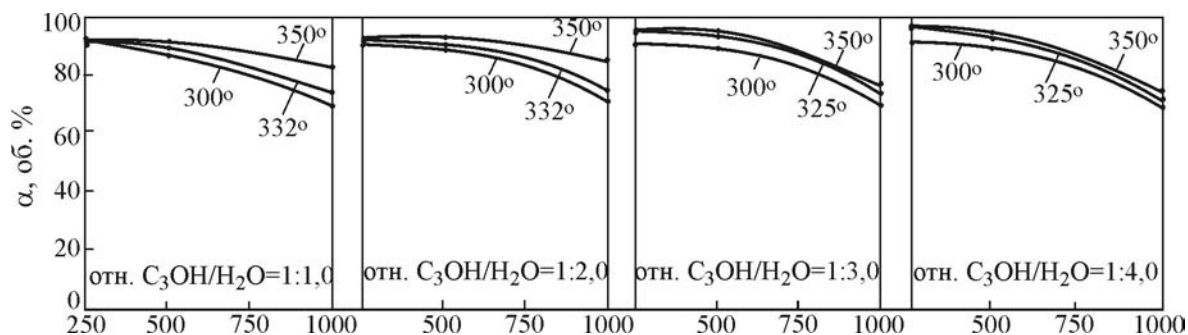


Рис. 1. Влияние объемной скорости и температуры на общую степень конверсии метанола при разных отношениях $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$

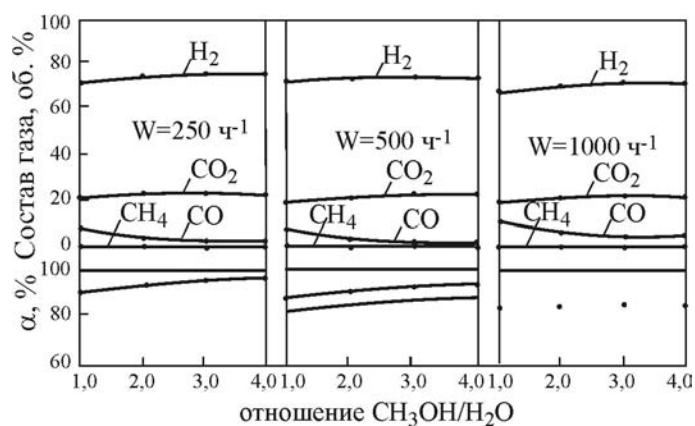


Рис. 2. Зависимость общей степени конверсии и состава сухого конвертированного газа от отношения $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ при разных объемных скоростях ($t=325^\circ\text{C}$).

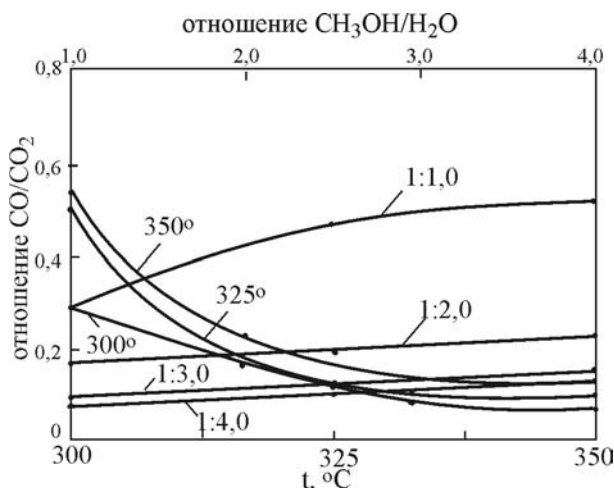


Рис. 3. Влияние отношения $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ и температуры на отношение CO/CO_2 в процессе конверсии метанола ($W=500\text{ч}^{-1}$)

Представленная на рис. 3 зависимость отношения CO/CO_2 от температуры процесса и соотношения $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ при объемной скорости 500ч^{-1} показывает, что с повышением температуры повышается указанное отношение, а с увеличением соотношения $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ — снижается. Это указывает на то, что в первом случае глубже идет процесс конверсии метанола, а во втором — монооксида углерода.

На основании полученных результатов можно заключить, что на предложенном катализаторе ($\text{Cu}:\text{Mn}=1:3$) в процессе паровой конверсии метанола в оптимальных условиях (при $t=325^\circ\text{C}$, $W=500\text{ч}^{-1}$ и при отношении $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=1:3$ можно получить конвертированный газ следующего состава (об. %): $\text{H}_2=75,0$; $\text{CO}=2,5$; $\text{CO}_2=22,5$.

Литература

1. Смаль Ф.В., Арсенов Е.Е. — Перспективные топлива для автомобилей, М., “Транспорт”, 1979
2. В.П. Мосидзе, В.Ш. Бахтадзе, Н.Б. Бардавелидзе и др. — Каталитическое разложение метанола на водород и моноокись углерода. Изв. АН Грузии, сер. хим. Т. 26, №1-2, 2000, ст. 171 (на грузинском языке)
3. В.С. Люканчиков, А.М. Стеженский - Паровая конверсия метанола (н/т обзор). “Наукова думка”, 1972, с.39
4. Японский пат. - Конверсия метанола паром. Мицубиси гасу катаку к. к. МКИ С01В 3/32, ВОІj 23/80. Заявка 59-131501 8.12.1982. опуб. 28.07.1984
5. В.П. Мосидзе, Н.Б. Бардавелидзе, М. Суджашвили — Каталитическая конверсия газов. Мат. V Всесоюзной кон., Тбилиси, 1989, с. 216-219
6. Х.Г. Пурцеладзе, Н.М. Чантурия — “Получение высококачественных марганцевых концентратов из марганцевых руд IV сорта”, - Институт н/т информации и пропаганды при СМ ГССР, Тб. 1969, № 14

СО-V-3

КАТАЛИЗАТОРЫ ШПИНЕЛЬНОГО ТИПА НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ВОДОРОДА ИЗ МЕТАНА

Оружейников А.И., Семенова О.Н., Лихолобов В.А.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

E-mail: val@incat.okno.ru

На основе соединений железа разработаны катализаторы термического разложения природного газа на углерод волокнистого типа и водород. Определены оптимальные соотношения компонентов катализаторов и показана принципиальная возможность их многократного использования в реализации цикла: углеводород + катализатор \rightarrow H₂ + C/катализатор \rightarrow C/катализатор + газифицирующий агент \rightarrow катализатор.

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к разработкам электрохимических генераторов на основе водородных топливных элементов для экологически чистых электромобилей. В этой связи весьма перспективным является производство водорода и нановолокнистых углеродных материалов из различных видов углеводородсодержащих газов в присутствии катализаторов на основе металлов переменной валентности. Наибольшую активность проявляют Ni, Co, Fe и др.

В России и за рубежом разработан ряд эффективных катализаторов получения водорода методом пиролиза углеводородов (чаще всего метана) на основе никеля, проявляющего наибольшую активность в данной реакции, а также его композиций с медью, кобальтом и железом [1, 2]. Очевидным недостатком этих систем является их высокая стоимость. Кроме того, применение процессов каталитического разложения углеводородов диктует необходимость регенерации катализатора с целью его многократного циклического использования. Регенерация катализатора возможна путем газификации отлагающегося волокнистого углерода, с использованием в качестве газифицирующего агента CO₂ или H₂O до CO или смеси CO и H₂.

В работах [3, 4] приведены результаты исследований по проведению последовательно процессов разложения метана и газификации каталитического углерода на Ni/SiO₂ и Ni/ZrO₂ катализаторах с использованием в качестве газифицирующих агентов CO₂ и H₂O, соответственно. Использованные катализаторы проявили относительно низкую устойчивость работы в режиме: производство водорода-регенерация катализатора-производство водорода (около 4-5 циклов).

CO-V-3

Нами проведена работа по поиску катализаторов на основе твердых растворов соединений железа, позволяющих многократно осуществлять цикл получения водорода. Эксперименты по пиролизу природного газа проводились на лабораторной установке в реакторе с виброожиженным слоем катализатора. Продолжительность опытов была постоянна и составляла 15 часов. Основные результаты приведены в Таблице 1:

Тип к-ра	E-1	E-2	M-2	M-2	M-3	E-3	M-2	M-2	M-2	M-1	E-3	M-2*
Сод. Fe _{общ} , %	39.0	49.0	34.0	34.0	44.6	71.0	34.0	34.0	34.0	30.0	71.0	34.0
T °C	650	650	650	650	650	650	675	750	800	800	800	800
Прирост углерода, г/г к-ра	3.05	3.25	4.50	4.57		5.50	4.12	3.57	3.65	3,13	4.50	3.50

* - опыт проводился без предварительного восстановления катализатора водородом.

Результаты рентгенофазового анализа, проведенного на приборе ДРОН-3 с использованием Co, K α -излучения, показали неизменность фазового состава катализаторов, прошедших многократную газификацию, по сравнению с исходными образцами.

Таким образом, показана принципиальная возможность использования дешевого, устойчивого в условиях многоцикловых операций катализатора получения водорода из природного газа. Работа продолжается в направлении повышения активности катализаторов данного ряда, получаемых на основе соединений железа.

Литература

1. J. Catal., 228 (2001) 9-18.
2. Appl. Catal. A: General, 228 (2002) 53-63.
3. Chem. Lett., (2001) 218-219.
4. Appl. Catal. A: General, 234 (2002) 259-270.

СО-V-4

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ $\text{CuO-Ln}_x\text{O}_y$ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРОДА

Шляпин Д.А., Ведягин А.А., Цырульников П.Г., Струихина Н.О., Бубнов А.В.

Институт проблем превращений углеводородов СО РАН, Омск

E-mail: dash@incat.okno.ru

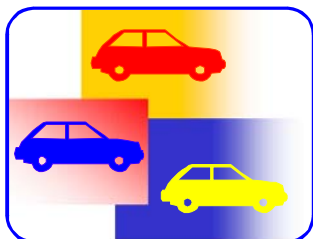
В настоящее время значительное внимание уделяется разработке низкотемпературных топливных элементов на основе полимерных протон-проводящих электролитов. В частности, такие топливные элементы рассматриваются как альтернатива автомобильным двигателям внутреннего сгорания. Топливом для низкотемпературных топливных элементов служит водородсодержащая газовая смесь, состоящая из H_2 , CO_2 , N_2 , H_2O и до 1 об. % СО.

Известно, что оксид углерода при концентрации больше 0.001 об. % (10 ppm) является ядом для топливного электрода. Следовательно, такую водородсодержащую газовую смесь необходимо очищать от СО перед ее подачей в топливный элемент. Одним из наиболее перспективных методов такой очистки является селективное окисление СО кислородом [1]. Нанесенные на оксиды алюминия, кремния и цеолиты, Pt, Rh, Pd и Ru катализаторы активны и селективны в этой реакции в области температур выше 150 °С [2]. Известны катализаторы, приготовленные на основе оксидов меди, кобальта, хрома, железа, никеля [3]. Однако, большинство этих катализаторов работает при температуре выше 200 °С. К перспективным и относительно дешевым каталитическим системам можно отнести медно-цериевые [4]. Целью настоящей работы было исследование влияния способа приготовления нанесенных катализаторов на основе оксидов меди и лантаноидов (La, Ce и др.) на активность и селективность процесса окисления СО в присутствии H_2 . Испытание образцов проводили в проточно-циркуляционной установке. Было установлено, что изменение содержания лантаноидов в образцах, способ и порядок нанесения активных компонентов влияют на конверсию СО и селективность процесса. Так, например, образцы, приготовленные последовательным нанесением церия и меди, проявляли более низкие значения конверсии и селективности по СО, по сравнению с предыдущими образцами. Однако, увеличение содержания церия в этих катализаторах приводило к увеличению как конверсии СО, так и селективности. По данным рентгенофазового анализа, увеличению содержания церия соответствует укрупнение

частиц его оксида, в то время как дисперсность меди остается практически одинаковой. Исключение составляет образец, содержащий 5 % церия и 5 % меди, нанесенные последовательно. На этом образце медь находится в виде рентгенаморфного высокодисперсного оксида.

Литература

1. Snytnikov P.V., Sobyenin V.A., Belyaev V.D., Tsyrlunikov P.G., Shitova N.B., Shlyapin D.A. // Selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen over Pt-, Ru-, and Pd-supported catalysts // Appl. Catal. A: General 239, 149-156, 2003
2. Brown M.L., Green A.W., Cohn G., Andersen H.C. // Purifying hydrogen by selective oxidation of carbon monoxide. // Ind. Eng. Chem. 52, № 10, 1960, с. 841-844.
3. Tend Y., Sakurai H., Ueda A., Kobayachi T. // Oxidative removal of CO contained in hydrogen by using metal oxide catalysis. // International Journal of Hydrogen Energy, 24, 2000, с. 355-358.
4. Snytnikov P.V., Galvita V.V., Belyaev V.D., Semin G.L., Stadnichenko A.I., Sobyenin V.A // Selective oxidation of CO in H₂-rich gas over CuO-CeO₂ catalysts // Europacat VI, 2003



PEKJAMA



ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН

**крупнейший в России научно-исследовательский центр
в области катализа**

Основные направления деятельности Института в области фундаментальных основ катализа

- физико-химические закономерности катализа
- молекулярный дизайн веществ и материалов
- теоретические основы осуществления каталитических процессов.

Основные направления деятельности Института в области прикладного катализа

- разработка новых поколений высокоэффективных катализаторов для базовых отраслей химической промышленности
- создание катализаторов и каталитических технологий, предотвращающих загрязнение окружающей среды
- разработка катализаторов и технологии синтеза полимерных материалов и сложных химических продуктов с заданными свойствами
- создание принципиально новых сорбентов, носителей, композиционных материалов для новых и нетрадиционных областей применения, в том числе для водородной энергетики
- создание новых катализаторов и технологий переработки нефти, природного газа и газового конденсата в ценные химические продукты
- разработка каталитических технологий переработки природного и растительного сырья, синтеза лекарственных препаратов и витаминов
- производство опытных партий новых катализаторов для различных областей применения

Институт катализа предлагает потенциальным потребителям технологии производства новых катализаторов и технологические материалы по созданию промышленных установок для современных каталитических процессов.

*Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090, Новосибирск, Россия
Тел.: (3832) 30 82 69
Факс: (3832) 30 80 56
E-mail: bic@catalysis.ru
<http://catalysis.ru>*



Фото А. Спиридонова

Основной целью *Центра трансфера технологий СО РАН* является содействие развитию инновационной деятельности, формирование благоприятных условий для развития предпринимательства в сфере высоких технологий, включая коммерциализацию инноваций, охрану и управление интеллектуальной собственностью.

Одним из важнейших направлений деятельности **ЦТТ** является продвижение инновационных разработок и высокотехнологичных продуктов институтов Сибирского отделения РАН путем:

- создания и апробации схем инновационного продвижения научных разработок;
- содействия институтам в организации команд для продвижения конкретных научных проектов;
- участия в создании портфеля заказов на научные разработки от промышленных и деловых кругов;
- организации контактов разработчиков и потенциальных клиентов;
- организации каналов продвижения высокотехнологичных продуктов и разработок на рынке Сибири, Москвы, других регионов РФ, стран СНГ и дальнего зарубежья;
- пропаганды и рекламы перспективных научных разработок в сотрудничестве с Выставочным центром и СМИ Сибирского отделения РАН.

Кроме того, **ЦТТ**:

- организует обучение сотрудников СО РАН по вопросам инновационной деятельности и интеллектуальной собственности;
- осуществляет консультирование по вопросам менеджмента инноваций, интеллектуальной собственности, юридического и бухгалтерского сопровождения проектов, бизнес-планирования, технического аудита;
- осуществляет информационное обеспечение и экспертную поддержку инновационной деятельности институтов СО РАН.

Контакты:

ул. Золотодолинская, 11, 630090, г. Новосибирск

Тел./Факс: (3832) 30-49-83

E-mail: ctt@ngs.ru

<http://www.sbras.ru/ctt/>

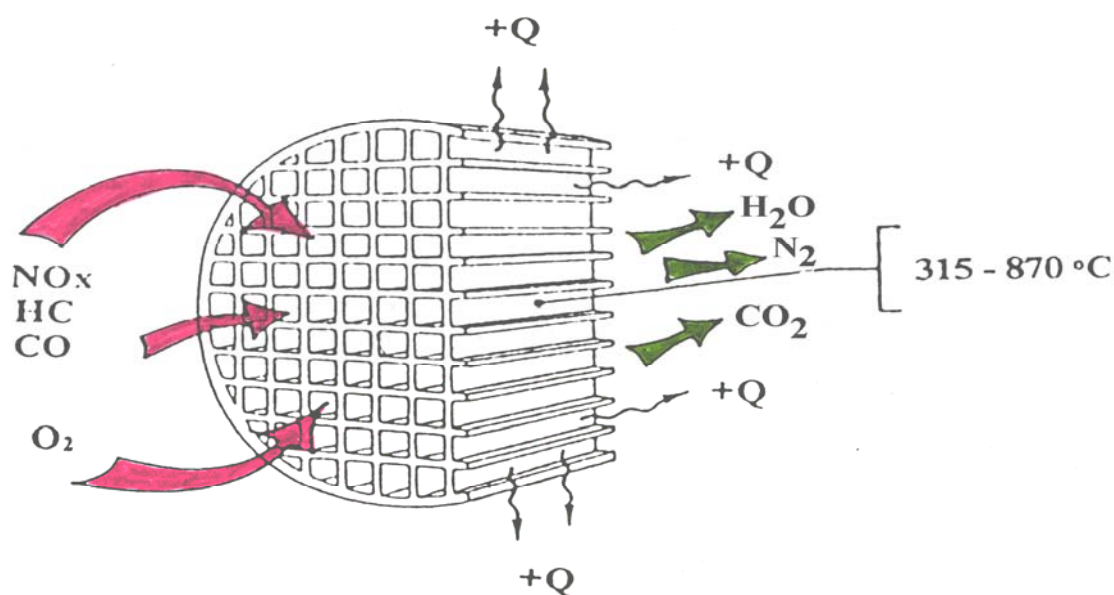
**Директор,
Академик
Зам. директора**

*Бузник Вячеслав Михайлович
Орлов Сергей Иванович*

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН

БИНАРНЫЕ Pt-Ni и Pd-Co КАТАЛИЗАТОРЫ (TWC) ДЛЯ АВТОМОБИЛЬНЫХ КОНВЕРТОРОВ



Назначение: новые многофункциональные (TWC) бинарные Pt-Ni и Pd-Co катализаторы для конверсии NO_x , CO и углеводородов в отработанных газах автомобилей.

В основе разработки лежит направленная химическая активации бинарных каталитических центров по сравнению с индивидуальными Pt и Pd. Оптимизирован состав ключевых компонентов для создания направленного эффекта синергизма, подавления агрегации и кислородной пассивации платиновых металлов. Впервые использована металлизированная керамическая подложка, что позволило повысить эффективности TWC катализаторов и сократить время «холодного старта».

Ленинский просп., 31, 119991, ГСП-1, Москва
тел.: (095) 236-23-66, факс: (095) 954-12-79



Наименование продукции

Противоизносные, антифрикционные, протекторные добавки к машинным маслам марки *ФОРУМ*[®].

Область применения

Используется в качестве добавки в моторные масла для всех видов транспорта с целью: экономии горючих и смазочных материалов, увеличения мощности двигателя и его ресурса, улучшения режима работы механизмов, защиты от воздействия химически агрессивных веществ, уменьшения коэффициента трения.

Семейство *ФОРУМ*[®] – это восемь типов добавок: для подшипников, редукторов и коробок передач, приводов, двухтактных двигателей, автоматических коробок передач, судовых двигателей, бензиновых и дизельных двигателей, *СуперФорум*[®] – продукт с двойным содержанием активного компонента.

Конкурентные преимущества

Единственная в России добавка к машинным маслам на основе ультрадисперсного политетрафторэтилена имеет зарегистрированную торговую марку *ФОРУМ*[®]:

- Глубокая научная проработка материала и технологии его производства
- Низкая цена по сравнению с импортными аналогами
- Наличие патентов и сертификатов
- Успешное десятилетнее пребывание на рынке России и Юго-Восточной Азии

Высокие функциональные качества продукта, подтверждены многочисленными испытаниями в России, Японии, Китае.

Сервисное обслуживание:

- Розничные и оптовые поставки
- Гибкая ценовая политика
- Предоставление бесплатных консультаций
- Гарантийные обязательства

Контакты:

ООО «НовоФОРУМ»,
Некоммерческое партнерство «Центр химических технологий и материалов ИК СО РАН».

Адрес: ул. Физиков, 1, офис 224,
630090, г. Новосибирск, Россия
Тел.: (3832) 30-49-83, 30-50-74, 90-74-50.
Факс: (3832) 30-49-83; e-mail: ctt@ngs.ru



Авторский указатель

- Lee С.-М. 217
Аббасов М.М. 258
Абрамян С.В. 157, 232
Адрианова О.А. 90
Аксёнов Д.Г. 108
Алдошин С.М. 9, 153
Александрова С.Я. 32, 159
Амосова И.С. 41
Андреева Л.Н. 32, 159, 163
Андрейков Е.И. 41
Анциферов В. Н. 44
Арендарский Д.А. 48
Бабаниязов Х.Х. 236
Байкалова Л.В. 236
Байрамов Р.К. 260
Бальжинимаев Б.С. 48
Барановский А.А. 262
Баринев В.А. 236
Барышников С.В. 170, 195
Батуев Л.Ч. 74
Бахмутов Ю.Л., 37
Бахтадзе В.Ш. 278
Бахтияров М.Н. 59
Бачурихин А.Л. 110, 240
Беклемышев В.И. 112, 116,
174, 262
Береговцова Н.Г. 170, 195
Березина Л.А. 59, 210
Бишимбаев В.К. 88
Богута Д.Л. 184
Большаков А.М. 52
Большакова Л.Д. 52
Бородин И.А. 56
Бубнов А.В. 284
Бузник В.М. 119, 167, 243
Бунина Р.В. 69
Бургина Е.Б. 74
Бурдейная Т.Н. 59, 65, 210
Бухтияров В.И. 97
Васильева М.С. 67
Ведягин А.А. 284
Верниковская Н.В. 225
Вишняков А.В. 101, 229
Волнина Э.А. 199
Глазунова В.И. 129, 131, 133,
135
Говердовский В.Н. 217
Голосман Е.З. 62, 110
Григгс Д. 266
Гриневич Н.А. 41
Данченко Н.М. 104
Демешкина М.П. 206
Демидов М.А. 9, 153
Денисов А.А. 221
Денисов С.П. 104
Джемилев У.М. 129, 131, 133,
135
Долинский С.Э. 246
Доронин В.П. 69
Ефремов В.Н., 62
Ечевский Г.В. 108
Журавков С.П. 145
Завьялова У.Ф. 65
Загоруйко А.Н. 48
Закирова А.Г. 59
Закорчевная Ю.П. 59
Ибрагимов А.Г. 129, 131, 133,
135
Ибрашева Р.Х. 122
Иванов Д.М. 178
Иванов М.Г. 178
Иванова А.С. 94
Иванова Л.М. 37
Игошин В.А. 126
Ильин А.А. 37
Ильин А.Н. 37
Ильясов Г.Л. 9, 153
Ионе К.Г. 27
Исабаев Н.Н. 269
Исмагилов З.Р. 14, 104
Итенберг И.Ш. 206
Йотанович К. 9
Калиниченко И.И. 178
Калинкин А.В. 97
Каменчук Я.А. 163
Караева А.Р. 277
Карчевский С.Г. 264
Кипнис М.А. . 199
Кирик С.Д. 243
Кириченко В.Ю. 129, 131, 133,
135
Кириченко Г.Н. 129, 131, 133,
135
Климов О.В. 108
Кожемякин И.В. 253
Колбановский Ю.А. 7
Коломийчук В.Н. 74
Кольцов Н.И. 275
Комаров В.Ф. 23
Кондриков Н.Б. 67
Корнопольцев В.Н. 119, 137,
181
Корнопольцев Н.В. 119, 181
Кортаева З.А. 227
Крутько Н.П. 31
Кузнецов Б.Н. 170, 195
Кузнецов В.В. 104
Кузнецов П.Н. 250
Кузнецова Т.Г. 69, 74
Кузнецова Л.И. 250
Кузьмина Р.И. 253, 258
Курина Л.Н. 74
Курявый В.Г. 167
Кыбраева Н.С. 269
Лакеев С.Н. 264
Лалидус А.Л. 277
Латышев В.Г. 126
Леванова С.В. 193
Левченко Л.В. 266
Легерос Р.З. 266
Лемперт Д.Б. 79
Ленская Е.В. 255
Лернер М.И. 145
Летов А.Ф. 112, 116, 174
Ливенцев В.Т. 258
Лин Г.И. 7, 199
Липилин А.С. 203
Литвак Г.С. 94, 225
Лихолобов В.А. 282
Лищинер И.И. 246
Ломухин В.Б. 82
Луниев В.В. 16, 69
Ляхов Н.З. 227
Майданова И.О. 264
Макаренко В.А. 221
Макаров А.М. 44
Макаров Н.А. 52
Малова О.В. 246
Мамаева И.А. 110
Манелис Г.Б. 79
Маркнренков Ю.А. 272
Матаева З.Т. 122
Матковский П.Е. 9, 153
Матьшак В.А. 16, 59, 69, 74
Махлин В.А. 7
Махонин И.И. 112, 116, 174,
262
Махонина Е.В. 141
Мейрбеков А.А. 88
Минин А.В. 31
Минюкова Т.П. 206
Мирзаев А.А. 88, 269
Мирзоев Г.К. 18
Митюшина С.А. 275
Михайличенко А.И. 260
Михайлович Дж. 9
Михалин И.Н. 243
Могнонов Д.М. 119
Мороз Е.М. 74
Мортиков Е.С. 110, 240
Мосидзе В.П. 278
Мощенко Г.Г. 258
Назаретян А.Х. 232
Накатаев М.Е., 122
Недозоров П.М. 184, 187
Нечуговский А.И., 110
Никифорова Т.В. 275
Николенко Ю.М. 167
Носков А.С. 97
Нургалиев Ж.А. 122
Оганесян Д.Н. 232
Онищенко Д.В. 187
Опанасенко О.Н. 31
Оружейников А.И. 282

- Остроушко А.А. 44
 Охлопкова А.А. 90
 Павлова Т.Л. 225
 Пашис А.В. 97
 Первов В.С. 141
 Петров В.Г. 275
 Петрова Л.А. 126
 Петрова П.Н. 90
 Писарева С.И. 163
 Платэ Н.А. 7
 Плясова Л.М. 94
 Политов Ю.А. 141
 Полубояров В.А. 227
 Правдин А.И. 110
 Просвирин И.П. 97
 Пташко О.А. 129, 131, 133, 135
 Решетникова Г.А. 94
 Рогов В.А. 74, 94,
 Рогов В.Е. 119, 137, 181, 255
 Рожков А.В. 67
 Розовский А.Я. 7, 16, 199, 69
 Росс Дж. 16
 Руднев В.С. 67, 184, 187
 Савинцева С.А. 191
 Савченко В.И. 9
 Садыков В.А. 16, 69, 74
 Сакович Г.В. 23
 Саломатин Г.И. 62
 Самбетбаева А.К. 272
 Самохин П.В. 199
 Сангалов Ю.А. 264
 Санников А.Л. 250
 Сваровская Н.В. 145
 Селютин Г.Е. 148
 Семенова О.Н. 282
 Сергеева О.В. 52
 Синяев В.А. 266
 Сливинский Е.В. 7
 Смирнов М.Ю. 97
 Смирнова Т.Н. 62
 Соколов А.Б. 193
 Соловьев Л.А. 243
 Сорокин А.И. 18
 Сорокин А.М., 97
 Сорокина Т.П. 69
 Социн Н.П. 101
 Старцев А.Н. 152, 170
 Старцева Г.П. 9, 153
 Степанов В.Г. 27
 Струихина Н.О. 284
 Сулейменов М.А. 122
 Таратухин А.В. 229
 Твердохлебов В.П. 250
 Тлеукеева Ж.А. 269
 Толчинский Л.С. 246
 Торосян Г.О. 157, 232
 Торосян Р.О. 157
 Третьяков В.Ф. 59, 65, 69, 210, 277
 Троицкий В.Н. 9, 153
 Трофимов Б.А. 236
 Турушев А.В. 148
 Тырина Л.М. 67
 Унгер Ф.Г. 32, 159, 163
 Фарион И.А. 137
 Филиппов К.В. 112, 116, 174, 262
 Фурин Г.Г. 37, 217
 Ханнанов Р.Г. 9, 153
 Цветников А.К. 167
 Цыро Л.В. 32, 159
 Цырульников П.Г. 65, 284
 Чалов А.К. 272
 Чалый И.С. 184
 Чащин В.А. 101, 229
 Черепанов А.Н. 227
 Чумакова Н.А. 225
 Чупахин О.Н. 41
 Чуркина В.Я. 9, 153
 Шакиров Б.С. 88
 Шамрай А.А. 221
 Шамсутдинов В.Г. 9, 153
 Шаронов А.А. 148
 Шарыпов В.И. 170, 195
 Шашкова О.В. 210
 Шляпин Д.А. 284
 Шустикова Е.С. 266
 Щегольков Ю.Н., 52
 Щелканов А.С. 148
 Эфа А.К. 32
 Юрьева Т.М. 206
 Ючогяева Т.С. 90
 Якерсон В.И. 62
 Яковлев Г.М. 148
 Яровая Т.П. 67, 184, 187
 Яруллин Р.С. 9, 153
 Яшник С.А. 104

Список участников

АББАСОВ Мохтарам Мурадович

ОАО "Саратовский НПЗ"
410022 Саратов
ул. Брянская, 1
Россия
Тел.: (8452) 47 31 04
Факс: (8452) 96 63 68, 92 33 27
E-mail: abbasov_mm@npz-saratov.ru

АДРИАНОВА Ольга Анатольевна

Институт неметаллических материалов СО РАН
Автодорожная, 20
677007 Якутск
Россия
Тел.: (4112) 35 72 93
Факс: (4112) 35 73 33
E-mail: inm@ysn.ru

АКСЁНОВ Дмитрий Григорьевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 34 48 27
Факс: (3832) 34 50 56
E-mail: Aksenov@catalysis.nsk.su

АНДРЕЙКОВ Евгений Иосифович

Институт органического синтеза УрО РАН
ул. С. Ковалевской, 20
620219 Екатеринбург
Россия
Тел.: (3432) 49-35-35
Факс: (3432) 74-11-89
E-mail: cc@ios.uran.ru

АРЕНДАРСКИЙ Дмитрий Александрович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 39 73 04
Факс: (3832) 34 30 56
E-mail: dimar@catalysis.nsk.su

БАЙКАЛОВА Людмила Валентиновна

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского,
ул. Фаворского, 1
664033 Иркутск
Россия
Тел.: (3952) 42 55 85 (362)
Факс: (3952) 41 9 346
E-mail: ludabaik@irioc.irk.ru

БАЙРАМОВ Рамиз Касимович

Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева
Миусская пл., 9
125047 Москва
Россия
Тел.: (095) 978 78 73
Факс: (095) 978 86 00
E-mail: mikhayl@muctr.edu.ru

БАТУЕВ Лубсан Чойбалсанович

Томский государственный университет,
пр-т Ленина, 36
634050 Томск
Россия
Тел.: (3832) 34 37 64
E-mail: lubsanb@mail.ru

БАХТАДЗЕ Виталий Шалвович

Институт неорганической химии и электрохимии
им. Р.И. Агладзе АН Грузии
ул. Миндели, 11
0186 Тбилиси
Грузия
Тел.: 99532-329165
Факс: 99532-329164
E-mail: Sophie26@posta.ge

БАХТИЯРОВ Максим Наильевич

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский пр., 29
119991 Москва
Россия
Тел.: (095) 955 42 71
Факс: (095) 230 22 24
E-mail: tretjakov@ips.ac.ru

БАЧУРИХИН Александр Леонидович

Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Ленинский пр., 47
119991, ГСП-1, Москва
Россия
Тел.: (095) 121 79 31
Факс: (095) 135 88 08
E-mail: Shao-kahn@yandex.ru

БЕЛИКОВА Елена Борисовна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 39 72 93
Факс: (3832) 34 12 97
E-mail: belikova@catalysis.nsk.su

БЕЛЬТЮКОВ Владимир Леонидович
ООО "Завод полимеров Кирово-Чепецкого
химического комбината"
Заводская, кор. 17а
613040 Кирово-Чепецк
Россия
Тел.: (83361) 9 49 57
Факс: (83361) 9 42 31
E-mail: lab3@kckk.ru

БЕРЕЗИНА Людмила Александровна
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский пр., 29
119991 Москва
Россия
Тел.: (095) 955 42 71
Факс: (095) 230 22 24
E-mail: trtjakov@ips.ac.ru

БИШИМБАЕВ Валихан Козыкеевич
Южно-Казахстанский государственный
университет им. М. Ауезова
пр. Тауке-хана, 5
486050 Шымкент
Казахстан
Тел.: (3252) 53 50 48
E-mail: biblioteka@ukgu.kz

БОЛЬШАКОВ Андрей Михайлович
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН
Ленинский пр., 31
119991 Москва
Россия
Тел.: (095) 9554822
Факс: (095) 9541279
E-mail: bolsh@igic.ras.ru

БОРОДИНА Инна Александровна
Томский государственный университет
ул. Ленина 36
634050 Томск
Россия
Тел.: (8-3822) 420802
E-mail: sasha@elefot.tsu.ru

БУЗНИК Вячеслав Михайлович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
(3832) 30 49 83
E-mail: bouzник@ngs.ru

БУРДЕЙНАЯ Татьяна Николаевна
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский пр., 29
119991 Москва
Россия
Тел.: (095) 955 42 71
Факс: (095) 230 22 24
E-mail: tretjakov@ips.ac.ru

ГОВЕРДОВСКИЙ Владимир Николаевич
Новосибирский государственный
технический университет
пр. К. Маркса, 20
630092 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 46 31 21
E-mail: vng57@mail.n-sk.ru

ГОЛОСМАН Евгений Зиновьевич
ОАО «Новомосковский институт
азотной промышленности»
ул. Кирова, 11
301650 Новомосковск, Тульская обл.
Россия
Тел.: (08762) 7 15 41
Факс: (08762) 3 43 64
E-mail: gez@novomoskovsk.ru

ДЗЕРЖИНСКИЙ Рюрик Владимирович
ЗАО "Электрокерамика"
ул. Новая, 26
140145 Московская обл. Раменский р-н,
п/о Речицы, д. Трошково
Россия
Тел.: (09646) 47-186, (095) 787-03-05,
(095)362-01-76
Факс: (09646) 47-186, (095) 787-03-05
E-mail: marina@elker.ru

ДОЛИНСКИЙ Сергей Эрикович
Институт органической химии РАН
им. Н.Д. Зелинского РАН
Ленинский пр., 47
119913 Москва
Россия
E-mail: dolser@ioc.ac.ru

ЕЧЕВСКИЙ Геннадий Викторович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 34 48 27
Факс: (3832) 34 30 56
E-mail: egv@catalysis.nsk.su

ЗАБОРЦЕВ Григорий Михайлович
ФГУП НГПИИ "ВНИПИЭТ"
Б. Хмельницкого, 2
630075 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 76 04 93
Факс: (3832) 76 00 06
E-mail: zgm@vni Piet-nsk.ru

ЗАВЬЯЛОВА Ульяна Федоровна
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский пр., 29
117912 Москва
Россия
Тел.: (095) 955 42 71
Факс: (095) 230 22 24
E-mail: y_zavyalova@mailgate.ru,
y_zavyalova@mail.ru

ЗАКИРОВА Альфия Габдрахмановна
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский пр., 29
119991 Москва
Россия
Тел.: (095) 955 42 71
Факс: (095) 230 22 24
E-mail: tretjakov@ips.ac.ru

ИБРАШЕВА Райхан Хасановна
Казахский национальный университет
им. аль-Фараби
Карасай-батыра, 95а
480012 Алматы
Казахстан
Тел.: (3272) 63 56 80
E-mail: r_ibrasheva @ yahoo.co.uk

ИВАНОВ Михаил Григорьевич
Уральский государственный
технический университет,
кафедра общей химии
пр. Мира, 19
620002 Екатеринбург
Россия
Тел.: (8432) 75 45 68
E-mail: mig@htf.ustu.ru

ИВЛЕВ Сергей Никитович
ОАО «АВТОВАЗ»
Ул. Заставная, 2
445633 Тольятти
Россия
Тел.: (8482) 53 42 69
Факс: (8482) 73 91 29
E-mail: isn@dd.vaz.tlt.ru

ИГОШИН Валерий Алексеевич
Институт неметаллических материалов СО РАН
ул. Автодорожная, 20
677007 Якутск
Россия
Тел.: (4112) 35 86 28
Факс: (4112) 35 73 33
E-mail: inm@ysn.ru david@yandex.ru

ИЛЬИН Алексей Алексеевич
ОАО "Галоген"
ул. Ласьвинская, 98
614113 Пермь
Россия
Тел.: (3422) 50 62 81
E-mail: leham@mail.ru

ИСМАГИЛОВ Зинфер Ришатович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (383 2) 34 12 19
Факс: (3832) 39 73 52
E-mail: zri@catalysis.nsk.su

КАРАЕВА Аида Разимовна
Московская академия тонкой
химической технологии им. М.В. Ломоносова
пр. Вернадского, 86
119571 Москва
Россия
Тел.: (095) 955 42 71, 244 76 04
Факс: +7(095) 230 22 24, 247 09 11
E-mail: karaevaar@yukos-rd.ru

КИПНИС Михаил Аронович
Институт нефтехимического синтеза,
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский пр. 29
119991 Москва
Россия
Тел.: (095) 955 41 37
Факс: (095) 230 22 24
E-mail: kipnis@ips.ac.ru

КИРИЧЕНКО Генриэтта Николаевна
Институт нефтехимии и катализа
АН РБ и УНЦ РАН
пр. Октября, 141
450075 Уфа, Башкортостан
Россия
E-mail: sodel@anrb.ru

КЛИМОВ Олег Владимирович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 34 48 27
Факс: (3832) 34 30 56
E-mail: Aksenov@catalysis.nsk.su

КОЖЕМЯКИН Илья Владимирович
Саратовский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского
Астраханская, 83, корп. 1, лаб. 11.
410026 Саратов
Россия
Тел.: (8452) 52 50 07
Факс: 27 14 91
E-mail: mpiib@mail.ru

КОМАРОВ Виталий Федорович
Институт проблем химико-энергетических
технологий СО РАН
ул. Социалистическая, 1
659322 Бийск
Россия
Тел.: (3854) 30 58 05
Факс: (3854) 31 13 09
E-mail: lab4@ipset.ru

КОНДРИКОВ Николай Борисович
Дальневосточный государственный университет
ул. Октябрьская, 27
690090 Владивосток
Россия
Тел.: (4232) 45 15 03
Факс: (4232) 45 76 09
E-mail: kondr@chem.dvgu.ru; lensh@chem.dvgu.ru

КОРНОПОЛЬЦЕВ Василий Николаевич
Байкальский институт
природопользования СО РАН
ул. Сахьяновой, 6
670047 Улан-Удэ
Россия
Тел.: 8 (3012) 43 34 23
Факс: 8 (3012) 43 47 53
E-mail: polymer@binm.baikal.net

КРУТЬКО Николай Павлович
Институт общей и неорганической
химии НАН Беларуси
220072 Минск
Беларусь
Тел.: (017) 284 27 23, 284 27 42
E-mail: krutko@igic.bas-net.by

КУЗНЕЦОВ Петр Николаевич
Институт химии и химической
технологии СО РАН
пр. Мира, 82
660049 Красноярск
Россия
E-mail: kuzpn@krsk.info

КУЗНЕЦОВА Татьяна Георгиевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 34 37 64
Факс: (3832) 34 30 56
E-mail: tgkuzn@catalysis.nsk.su

КУРЯВЫЙ Валерий Георгиевич
Институт химии ДВО РАН
пр. 100-лет Владивостока, 159
690022 Владивосток
Россия
Тел.: (4232)313799
E-mail: kvg@ich.dvo.ru

ЛАКЕЕВ Сергей Николаевич
ООО "Башкирский инновационный
центр "Содействие"
а/я 142
450105 Уфа, Башкортостан
Россия
Факс: (3472) 35 59 83
E-mail: bic-sodeistv@mail.ru

ЛЕМПЕРТ Давид Борисович
Институт проблем химической физики РАН
Институтский пр., 16
142432 Черноголовка, Московская обл.
Россия
Тел.: (096) 522 25 95
Факс: (096) 515 54 20
E-mail: lempert@icp.ac.ru

ЛЕНСКАЯ Елена Валерьевна
Байкальский институт
природопользования СО РАН
ул. Сахьяновой, 6
670047 Улан-Удэ
Россия
Тел.: 8 (3012) 43 34 23
Факс: 8 (3012) 43 47 53
E-mail: polymer@binm.baikal.net

ЛЕТОВ Александр Фёдорович
ООО "Лаборатория Триботехнологии"
ФГУП НИИ Физпроблем
проезд 4806, д. 6,
124460 Зеленоград, Москва
Россия
Тел.: (095) 718 19 11
Факс: (095) 718 19 11
E-mail: info@labtribo.ru

ЛИВЕНЦЕВ В.Т.
ОАО "Саратовский нефтеперерабатывающий завод"
410022 Саратов
ул. Брянская, 1
Россия
E-mail: liventsev_vt@npz-saratov.ru,

ЛИПИЛИН Александр Сергеевич
Институт высокотемпературной электрохимии
ул. С. Ковалевской, 20
620219 Екатеринбург
Россия
Тел.: (3432)49-31-94
Факс: (3432)74-59-92
E-mail: lipilin@ihite.uran.ru

ЛИХОЛОБОВ Владимир Александрович
Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Россия
Тел.: (3812) 66 04 50
Факс: (3812) 64 61 56
E-mail: val@incat.okno.ru

ЛОМУХИН Владимир Борисович
Новосибирская государственная
академия водного транспорта
ул. Советская, 60
630091 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 92 24 31
Факс: (3832) 10 23 97
E-mail: dll@narod.ru

МАКАРЕНКО В.А.
Институт газа НАН Украины
Дегтяревская, 39
03142 Киев
Украина
E-mail: eco@ukrpost.net; eir@ukr.net

МАКАРОВ Александр Михайлович
Пермский государственный
технический университет
просп. Комсомольский, 29А
614600 Пермь
Россия
Тел.: (3422) 39 11 60
Факс: (3422) 39 11 60
E-mail: patent@pm.pstu.ac.ru

МАЛЬЧИКОВ Геннадий Данилович
Самарский государственный аэрокосмический
университет им. акад. С.П. Королева
Московское шоссе, 34а
443086 Самара
Россия
Тел.: (8462) 35 18 06
Факс: (8462) 34 87 56
E-mail: chem@ssau.ru

МАРКОНРЕНКОВ Юрий Александрович
Институт химических наук
МОН Республики Казахстан
ул. Ч. Валиханова, 106
480100 Алматы
Казахстан
Тел.: 7 (3272) 91 76 20
Факс: 7 (3272) 91 24 80
E-mail: sinva@mail.ru, cnb@academset.kz

МАТКОВСКИЙ Петр Евгеньевич
Институт проблем химической физики РАН
Семёновский пр., 1
142432 Черноголовка, Московская обл.
Россия
Тел.: (095) 7857048; (096) 52 2 18 46; 720 49 59
доб. 21846
Факс: (096) 524 96 76
E-mail: pem@icp.ac.ru

МАТЫШАК Валерий Андреевич
Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
ул. Косыгина, 4
117334 Москва
Россия
Тел.: (095) 939 71 89
Факс: (095) 938 21 56
E-mail: matyshak@polymer.chph.ras.ru

МИНЮКОВА Татьяна Петровна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лавентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 34 41 09

МИТЮШИНА Светлана Александровна
Чувашский государственный университет
Московский пр., 15
428015 Чебоксары
Россия
Тел.: (8352) 49 83 35
Факс: (8352) 42 80 90
E-mail: koltsov@chuvsu.ru

МИХАЛИН Илья Николаевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 30 49 82
E-mail: imihalin@catalysis.nsk.su

МОГНОНОВ Дмитрий Маркович
Байкальский институт
природопользования СО РАН
ул. Сахьяновой, 6
670047 Улан-Удэ
Россия
Тел.: 8 (3012)43 34 23
Факс: 8 (3012) 43 47 53
E-mail: polymer@binm.baikal.net

НОВИКОВ Олег Николаевич
Иркутский государственный университет
пр. Карла Маркса, 1
664001 Иркутск
Россия
Тел.: (3952) 24 72 06
Факс: (3952) 24 72 06
E-mail: ecolsys@irk.ru

ОРУЖЕЙНИКОВ Дмитрий Андреевич
Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Россия
Тел.: (3812) 67 22 75
Факс: (3812) 64 61 56
E-mail: val@incat.okno.ru

ОХЛОПКОВА Айтилина Алексеевна
Институт неметаллических материалов СО РАН
ул. Автодорожная, 20
677007 Якутск
Россия
Тел.: (4112) 35 72 93
Факс: (4112) 35 73 33
E-mail: aitalina@inbox.ru

ПАВЛОВА Татьяна Леонидовна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: 8 (3832) 34 12 78
Факс: 8 (3832) 34 12 78
E-mail: pavt@catalysis.nsk.su

ПЕРВОВ Владислав Серафимович
Московский государственный университет
инженерной экологии
Ст. Басманная, 21/7
129346 Москва
Россия
Тел.: (095) 267 19 47
E-mail: pervov@igic.ras.ru

ПЕТРОВА Павлина Николаевна
Институт неметаллических материалов СО РАН
ул. Автодорожная 20
677007 Якутск
Россия
Тел.: (4112) 35 72 93
Факс: (4112) 35 73 33
E-mail: ppavlina@yandex.ru

ПОЛУБОЯРОВ Владимир Александрович
Институт химии твёрдого тела
и механохимии СО РАН
Кутателадзе, 18
630128 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 39 93 48
Факс: (3832) 32 28 47
E-mail: sanych@solid.nsk.su

ПОРСИН Андрей Викторович
ФГУП Уральский электрохимический комбинат
ул. Дзержинского, 2
624130 Новоуральск, Свердловской обл.
Тел.: (34370) 5 70 29
Факс: (34370) 5 70 19
E-mail: condor@ueip.ru

РЕЗВАНОВА Елена Басыровна
Центр трансфера технологий СО РАН
ул. Золотодолинская, 11
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: 8 (3832) 30 49 83
Факс: 8 (3832) 30 49 83
E-mail: rezvanova@ngs.ru

РЕШЕТНИКОВА Галина Александровна
Институт катализа им. Г.К. Борескова
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 34 37 62
E-mail: galja@ngs.ru

РОГОВ Виталий Евдокимович
Байкальский институт
природопользования СО РАН
ул. Сахьяновой, 6
670047 Улан-Удэ
Россия
Тел.: 8 (3012) 43 41 15
Факс: 8 (3012) 43 47 53
E-mail: binm@baikal.net

РОЗОВСКИЙ Александр Яковлевич
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский пр., 29
119991 Москва
Россия
Тел.: (095) 954 13 95
Факс: (095) 955 41 44
E-mail: rozovsk@ips.ac.ru

РУДНЕВ Владимир Сергеевич
Институт химии ДВО РАН
пр. 100-летия Владивостока, 159
690022 Владивосток
Россия
Тел.: (4232) 31 25 88
Факс: (4232) 31 18 89
E-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru

САВИНЦЕВА София Абдулловна
Институт неорганической химии СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 3
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 39 13 49
Факс: (3832) 34 44 89
E-mail: sofia@che.nsk.su

САДЫКОВ Владислав Александрович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 34 37 63
Факс: (3832) 34 30 56
E-mail: sadykov@catalysis.nsk.su

САМБЕТБАЕВА Айгуль Кудайбергеновна
Институт химических наук МОН
Республики Казахстан
ул. Ч. Валиханова, 106
480100 Алматы
Казахстан
Тел.: 7 (3272) 91 76 20
Факс: 7 (3272) 91 24 80
E-mail: sinva@mail.ru

СВАРОВСКАЯ Наталья Валентиновна
Институт физики прочности и материаловедения
СО РАН
пр. Академический, 2/1
634021 Томск
Россия
Тел.: (3822) 49 27 26
Факс: (3822) 49 26 19
E-mail: ngradk@ispms.tsc.ru, spzhur@ispms.tsc.ru

СЕЛЮТИН Геннадий Егорович
Красноярский институт химии
и химической технологии СО РАН
ул. К. Маркса, 42
660049 Красноярск
Россия
Тел.: (3912) 23 78 80
E-mail: sgend@krsk.info; sgend@icct.ru

СИНЯЕВ Владимир Акимович
Институт химических наук МОН
Республики Казахстан
ул. Ч. Валиханова, 106
480100 Алматы
Казахстан
Тел.: (3272) 91 76 20
E-mail: sinva@mail.ru

СМИРНОВ Михаил Юрьевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 39 72 86
Факс: (3832) 34 30 56
E-mail: smirnov@catalysis.nsk.su

СОКОЛОВ Александр Борисович
Самарский государственный
технический университет
ул. Молодогвардейская, 244
443100 Самара
Россия
Тел.: (8462) 33 52 55
E-mail: kinterm@samgtu.ru

СОРОКИН Анатолий Иванович

ОАО «АВТОВАЗ»
ул. Заставная, 2
445633 Тольятти
Россия
Тел.: (8482) 73 99 44
Факс: (8482) 73 91 29
E-mail: mabl@dd.vaz.tlt.ru

СТАРЦЕВ Анатолий Николаевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 34 33 14
Факс: (3832) 34 30 56
E-mail: startsev@catalysis.nsk.su

СТАРЦЕВА Галина Павловна

Институт проблем химической физики РАН
пр. Семёнова, 1
142432 Черноголовка, Московская обл.
Россия
Тел.: (096) 522 18 46
Факс: (096) 524 96 76
E-mail: pem@icp.ac.ru

СТАРЦЕВА Людмила Яковлевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 34 12 97
Факс: (3832) 34 12 97
E-mail: star@catalysis.nsk.su

СТЕПАНОВ Виктор Георгиевич

НИЦ "Цеосит" ОИК СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 35 62 51
Факс: (3832) 35 62 51
E-mail: stepanovvg@batman.sm.nsc.ru

СУЛЕЙМЕНОВ Марат Алибаевич

Научно-исследовательский институт
новых химических технологий и материалов
КазНУ им. аль-Фараби
Алматы
Казахстан
Тел.: (3272) 63 56 80
E-mail: r_ibrasheva@mail.ru

ТИМОФЕЕВ Николай Иванович

ОАО "Екатеринбургский завод
по обработке цветных металлов"
пр. Ленина, 8
620014 Екатеринбург
Россия
Тел.: (3432) 58 07 03
Факс: (3432) 58 07 03
E-mail: ocm@mail.ur.ru

ТЛЕУКЕЕВА Жаннат Асетовна

Южно-Казахстанский государственный
университет им. М. Ауезова
пр. Тауке-хана, 5
486050 Шымкент
Казахстан
Тел.: (3252) 21 01 30
E-mail: ikr-tauasarov@yandex.ru

ТОРОСЯН Гагик Ованесович

Государственный инженерный
университет Армении
105 Терьян
375 009 Ереван
Армения
Тел.: 374 1 58 23 27
Факс: 374 1 54 58 43
E-mail: osee@seua.am

ТРЕТЬЯКОВ Валентин Филлипович

Московская академия тонкой химической
технологии им. М.В. Ломоносова
пр. Вернадского, 86
119991 Москва
Россия
Тел.: (095) 244-7604, 247-0911, 955-4271
Факс: +7 (095) 246-4779, 230-2224
E-mail: tretjak@mitht.ru

УНГЕР Феликс Гергардович

Томский государственный университет
пр. Ленина, 36
634050 Томск
Россия
Тел.: (3822) 42 07 80
E-mail: unger@xf.tsu.ru, unger@ipc.tsc.ru

ФИЛИППОВ Константин Витальевич

ООО "Лаборатория Триботехнологии"
ФГУП НИИ Физпроблем
проезд 4806, д. 6
124460 Зеленоград, Москва
Россия
Тел.: (095) 718 19 11
Факс: (095) 718 19 11
E-mail: konst@labtribo.ru

ФУРИН Георгий Георгиевич
Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 9
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 34 47 47
Факс: (3832) 34 47 52
E-mail: furin@nioch.nsc.ru

ЦВЕТНИКОВ Александр Константинович
Институт химии ДВО РАН
пр. 100-летия Владивостока, 159
690022 Владивосток
Россия
Тел.: (4232) 31 37 99
Факс: (4232) 31 37 99
E-mail: tsvetnikov@ich.dvo.ru

ЧАЩИН Валерий Александрович
Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева
Миусская пл., д. 9
125047 Москва
Россия
Тел.: (095) 978 61 84
Факс: (095) 200 42 04
E-mail: avish@muctr.edu.ru

ШАРЫПОВ Виктор Иванович
Институт химии и химической технологии
СО РАН
пр. К. Маркса, 42
660049 Красноярск
Россия
Тел.: (3912) 23 94 07
Факс: (3912) 43 93 42
E-mail: sharypov@krsk.info

ШАШКОВА Олеся Владимировна
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский пр., 29
119991 Москва
Россия
Тел.: (095) 955 42 71
Факс: (095) 230 22 24
E-mail: tretjakov@ips.ac.ru

ШЛЯПИН Дмитрий Андреевич
Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Россия
Тел.: (3812) 67 22 75
Факс: (3812) 64 61 56
E-mail: dmitry_shlyapin2@mail.ru

ШИХЛЯДАРОВ Р.А.
ООО ФАРТУ
119991 Москва
Россия
Тел.: (095) 395 27 22
Факс: (095) 395 27 22

ЩУЧКИН Михаил Несторович
Российский федеральный ядерный центр –
Всероссийский научно - исследовательский
институт РФЯЦ ВНИИЭФ
пр. Мира, 37
607190 Саров
Россия
Тел.: (83130) 4 43 13
Факс: (83130) 4 57 98
E-mail: mns@astra.vniief.ru

ЯШНИК Светлана Анатольевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 34 26 70
Факс: (3832) 34 30 56
E-mail: Yashnik@catalysis.nsk.su

Содержание

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ	5
ПЛ-1 <u>Розовский А.Я., Сливинский Е.В., Лин Г.И., Махлин В.А., Колбановский Ю.А., Платэ Н.А.</u> ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА НА БАЗЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА.....	7
ПЛ-2 <u>Матковский П.Е., Старцева Г.П., Чуркина В.Я., Алдошин С.М., Троицкий В.Н., Савченко В.И., Ханнанов Р.Г., Демидов М.А., Шамсутдинов В.Г., Ильясов Г.Л., Яруллин Р.С., Михайлович Дж., Йоганович К.</u> НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ОЛИГОДЕЦЕНОВЫХ МАСЕЛ ДЛЯ АВТОМОБИЛЬНОГО ТРАНСПОРТА.....	9
ПЛ-3 <u>Исмагилов З.Р.</u> ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ АВТОТРАНСПОРТА. ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ	14
ПЛ-4 <u>Садыков В.А., Матышак В.А., Розовский А.Я., Лунин В.В., Росс Дж.</u> УДАЛЕНИЕ ОКСИДОВ АЗОТА ИЗ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ РЕШЕНИЯ.....	16
ПЛ-5 <u>Мирзоев Г.К., Сорокин А.И.</u> ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ТОПЛИВ ДЛЯ ДВС.....	18
ПЛ-6 <u>Комаров В.Ф., Сакович Г.В.</u> НАНОРАЗМЕРНЫЙ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИЙ УГЛЕРОД ДЛЯ АВТОТРАНСПОРТА И АВТОМОБИЛЕСТРОЕНИЯ	23
ПЛ-7 <u>Степанов В.Г., Ионе К.Г.</u> ПРОИЗВОДСТВО АВТОБЕНЗИНОВ И ДИЗТОПЛИВА ИЗ ПРЯМОГОННЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТЕЙ И ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРОЦЕССА “ЦЕОФОРМИНГ” НА МАЛОТОННАЖНЫХ УСТАНОВКАХ.....	27
ПЛ-8 <u>Крутько Н.П., Опанасенко О.Н., Минин А.В.</u> ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ДОРОЖНЫХ ПОКРЫТИЙ	31
ПЛ-9 <u>Унгер Ф.Г., Эфа А.К., Цыро Л.В., Александрова С.Я., Андреева Л.Н.</u> ДОРОЖНЫЕ БИТУМЫ, МОДИФИКАТОРЫ КАЧЕСТВА БИТУМОВ, АСФАЛЬТОБЕТОНЫ. СТАБИЛЬНОСТЬ ДОРОЖНЫХ ПОКРЫТИЙ.....	32
ПЛ-10 <u>Фурин Г.Г., Ильин А.А., Иванова Л.М., Бахмутов Ю.Л., Ильин А.Н.</u> ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ АВТОТРАНСПОРТА. ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ	37
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ	39
СЕКЦИЯ I «ЭКОЛОГИЯ АВТОМОБИЛЯ»	
УД-I-1 <u>Андрейков Е.И., Амосова И.С., Чупахин О.Н., Гриневич Н.А.</u> УТИЛИЗАЦИЯ ОТРАБОТАННЫХ АВТОШИН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМИЧЕСКОГО СОЛЬВОЛИЗА	41

УД-1-2 Анциферов В. Н., Макаров А.М., Остроушко А.А. НЕЙТРАЛИЗАТОРЫ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ АВТОМОБИЛЕЙ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ЯЧЕЙСТЫХ МАТЕРИАЛОВ	44
УД-1-3 Арендарский Д.А., Загоруйко А.Н., Бальжинимаяев Б.С. СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВЫХЛОПОВ ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ	48
УД-1-4 Большаков А.М., Большакова Л.Д., Щегольков Ю.Н., Макаров Н.А., Сергеева О.В. ХИМИЧЕСКОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ БИНАРНЫХ ТWC КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ КОНВЕРСИИ NO _x , CO и УГЛЕВОДОРОДОВ.....	52
УД-1-5 Бородина И.А. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВОЛЛАСТОНИТА И НЕНАСЫЩЕННОЙ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ.....	56
УД-1-6 Бурдейная Т.Н., Третьяков В.Ф., Матышак В.А., Закорчевная Ю.П., Закирова А.Г., Березина Л.А., Бахтияров М.Н. ЭФФЕКТ СИНЕРГИЗМА ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ В deNO _x -ПРОЦЕССЕ.....	59
УД-1-7 Голосман Е.З., Саломатин Г.И., Смирнова Т.Н., Ефремов В.Н., Якерсон В.И. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ.....	62
УД-1-8 Завьялова У.Ф., Бурдейная Т.Н., Цырульников П.Г., Третьяков В.Ф. САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ТЕРМОСИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ АВТОМОБИЛЬНЫХ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ.....	65
УД-1-9 Кондриков Н.Б., Руднев В.С., Васильева М.С., Тырина Л.М., Яровая Т.П., Рожков А.В. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ В АВТОМОБИЛЯХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, СФОРМИРОВАННЫХ ПЛАЗМЕННО- ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ ОКСИДИРОВАНИЕМ	67
УД-1-10 Кузнецова Т.Г., Садыков В.А., Бунина Р.В., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Матышак В.А., Розовский А.Я., Третьяков В.Ф., Лунин В.В. КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СТОЛБЧАТЫХ ГЛИН ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА УГЛЕВОДОРОДАМИ В ОТХОДЯЩИХ ГАЗАХ ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ	69
УД-1-11 Кузнецова Т.Г., Садыков В.А., Матышак В.А., Батуев Л.Ч., Мороз Е.М., Бургина Е.Б., Курина Л.Н., Рогов В.А., Коломийчук В.Н. КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА И ФЛЮОРИТА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ САЖИ, ОКСИДА УГЛЕРОДА И УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ.....	74
УД-1-12 Лемперт Д.Б., Манелис Г.Б. РАЗРАБОТКА НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ БЕЗДЫМНЫХ ГАЗОГЕНЕРИРУЮЩИХ СОСТАВОВ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ ВЫСОКОТОКСИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ И ТОКСИЧНЫХ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ, ДЛЯ АВТОМОБИЛЬНЫХ МЕШКОВ БЕЗОПАСНОСТИ	79
УД-1-13 Ломухин В.Б. ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНАЯ ЭКСПЛУАТАЦИЯ, УЛУЧШАЮЩАЯ ЭКОНОМИЧЕСКИЕ И РЕСУРСНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ.....	82

УД-I-14 Мейрбеков А.А., Бишимбаев В.К., Шакиров Б.С., Мирзаев А.А. РАЗВИТИЕ АВТОМОБИЛЬНО-ДОРОЖНОГО КОМПЛЕКСА (АДК) ЮЖНОГО КАЗАХСТАНА И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ЭКОЛОГИЮ РЕГИОНА.....	88
УД-I-15 Охлопкова А.А., Адрианова О.А., Петрова П.Н., Ючюгяева Т.С. ПОЛИОЛЕФИНОВЫЕ КОМПОЗИТЫ ТРИБОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ ДЛЯ УЗЛОВ ТРЕНИЯ АВТОМОБИЛЕЙ.....	90
УД-I-16 Решетникова Г.А., Иванова А.С., Плясова Л.М., Литвак Г.С., Рогов В.А. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ Ce-Zr-Y-La-M-O (M = Mn, Fe, Co) – ОСНОВНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ ОЧИСТКИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ АВТОТРАНСПОРТА	94
УД-I-17 Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Пашис А.В., Сорокин А.М., Просвирин И.П., Носков А.С., Бухтияров В.И. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ РФЭС ОТРАВЛЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ АВТОМОБИЛЬНЫХ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ ДИОКСИДОМ СЕРЫ	97
УД-I-18 Вишняков А.В., Сощин Н.П., Чашин В.А. ЯЧЕИСТО-КАРКАСНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НОСИТЕЛИ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАТОРОВ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ	101
УД-I-19 Яшник С.А., Кузнецов В.В., Исмагилов З.Р., Денисов С.П., Данченко Н.М. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК Pt-Pd НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЛОЧНЫХ МАРГАНЕЦАЛЮМООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ.....	104
 СЕКЦИЯ II « ХИМИЯ ГОРЮЧЕ-СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ»	
УД-II-1 Аксёнов Д.Г., Климов О.В., Ечевский Г.В. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ИЗ ВЫСОКОСЕРНИСТЫХ НЕФТЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ.....	108
УД-II-2 Бачурихин А.Л., Голосман Е.З., Мортиков Е.С., Нечуговский А.И., Мамаева И.А., Правдин А.И. ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ N-МОНОМЕТИЛАНИЛИНА НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ АЛЮМОКАЛЬЦИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ.....	110
УД-II-3 Беклемышев В.И., Летов А.Ф., Махонин И.И., Филиппов К.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕПАРАТОВ ТРИБОХИМИИ СЕРИИ «FENOM» и «RENOM» НА ПОВЕРХНОСТИ ТРЕНИЯ И МАСЛЯНУЮ ПЛЕНКУ	112
УД-II-4 Беклемышев В.И., Летов А.Ф., Махонин И.И., Филиппов К.В. ПРЕПАРАТЫ СЕРИИ «FENOM» ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ АВТОМОБИЛЬНЫХ ТОПЛИВ И ТЕХНИКИ.....	116
УД-II-5 Бузник В.М., Могнонов Д.М., Корнопольцев Н.В., Корнопольцев В.Н., Рогов В.Е. БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОДШИПНИКИ СУХОГО ТРЕНИЯ.....	119
УД-II-6 Ибрашева Р.Х., Нургалиев Ж.А., Накатаев М.Е., Сулейменов М.А., Матаева З.Т. ИННОВАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ИЗ МАЗУТА	122

УД-II-7 <u>Игошин В.А.</u>, Петрова Л.А., Латышев В.Г. ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГОРЮЧЕ- СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И АСФАЛЬТОВЫХ СВЯЗУЮЩИХ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ СУСПЕНЗИЙ ИЗ БУРОГО УГЛЯ И НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ	126
УД-II-8 <u>Кириченко Г.Н.</u>, Ибрагимов А.Г., Глазунова В.И., Кириченко В.Ю., Пташко О.А., Джемилев У.М. СИНТЕЗ АМИНОМЕТИЛИРОВАННЫХ ТРИАЗОЛОВ – ЭФФЕКТИВНЫХ ПРИСАДОК К ТРАНСМИССИОННЫМ МАСЛАМ.....	129
УД-II-9 <u>Кириченко Г.Н.</u>, Ибрагимов А.Г., Глазунова В.И., Кириченко В.Ю., Пташко О.А., Джемилев У.М. НОВЫЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧНЫЕ СМАЗКИ СЕРИИ «БЕЛАН» ДЛЯ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ	131
УД-II-10 <u>Кириченко Г.Н.</u>, Ибрагимов А.Г., Глазунова В.И., Кириченко В.Ю., Пташко О.А., Джемилев У.М. ПРОТИВОЗАДИРНАЯ ПРИСАДКА «ТИОЛЕН» ДЛЯ ТРАНСМИССИОННЫХ МАСЕЛ.....	133
УД-II-11 <u>Кириченко Г.Н.</u>, Ибрагимов А.Г., Глазунова В.И., Кириченко В.Ю., Пташко О.А., Джемилев У.М. УНИВЕРСАЛЬНАЯ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩАЯ ЖИДКОСТЬ «КОТЭК» ДЛЯ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ И ИХ КОНСЕРВАЦИИ.....	135
УД-II-12 <u>Корнопольцев В.Н.</u>, <u>Рогов В.Е.</u>, <u>Фарион И.А.</u> КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С КОМПЛЕКСНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ	137
УД-II-13 <u>Первов В.С.</u>, <u>Политов Ю.А.</u>, <u>Махонина Е.В.</u> РАЗРАБОТКА НОВЫХ САМОСМАЗЫВАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МЕДЬ-ДИСУЛЬФИД МОЛИБДЕНА	141
УД-II-14 <u>Сваровская Н.В.</u>, <u>Журавков С.П.</u>, <u>Лернер М.И.</u> ПРИМЕНЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ В ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗКАХ.....	145
УД-II-15 <u>Селютин Г.Е.</u>, <u>Шаронов А.А.</u>, <u>Яковлев Г.М.</u>, <u>Щелканов А.С.</u>, <u>Турушев А.В.</u> ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТЕЙ ТРЕНИЯ ДВИГАТЕЛЯ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИМИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ ПОРОШКАМИ	148
УД-II-16 <u>Старцев А.Н.</u> ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ МОТОРНЫХ И РЕАКТИВНЫХ ТОПЛИВ ИЗ ПРОДУКТОВ ОЖИЖЕНИЯ САПРОПЕЛИТОВ СИБИРИ	152
УД-II-17 <u>Старцева Г.П.</u>, <u>Матковский П.Е.</u>, <u>Чуркина В.Я.</u>, <u>Алдошин С.М.</u>, <u>Троицкий В.Н.</u>, <u>Ханнанов Р.Г.</u>, <u>Демидов М.А.</u>, <u>Шамсутдинов В.Г.</u>, <u>Ильясов Г.Л.</u>, <u>Яруллин Р.С.</u> НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛЕФИНОВОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ ОЛИГООЛЕФИНОВЫХ МАСЕЛ ДЛЯ АВТОМОБИЛЬНОГО ТРАНСПОРТА	153
УД-II-18 <u>Торосян Г.О.</u>, <u>Абрамян С.В.</u>, <u>Торосян Р.О.</u> НОВАЯ ПЛАСТИЧНАЯ СМАЗКА НА ОСНОВЕ СМЕСИ ЭТАНОЛАМИНОВ С ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ ДЛЯ АВТОМОБИЛЕЙ.....	157
УД-II-19 <u>Унгер Ф.Г.</u>, <u>Андреева Л.Н.</u>, <u>Цыро Л.В.</u>, <u>Александрова С.Я.</u> ДЕПРЕССОРНЫЕ ПРИСАДКИ ИЗ НЕФТЯНЫХ ВЕЩЕСТВ С ПЕРЕМЕННЫМИ СПИНОВЫМИ СВОЙСТВАМИ	159

УД-II-20 Унгер Ф.Г., Каменчук Я.А., Писарева С.И., Андреева Л.Н. ПРИРОДА ЯВЛЕНИЙ СТАРЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ РЕГЕНЕРАЦИИ ИСПОЛЬЗОВАННЫХ НЕФТЯНЫХ МАСЕЛ.....	163
УД-II-21 Цветников А.К., Курявый В.Г., Николенко Ю.М., Бузник В.М. АНТИФРИКЦИОННАЯ ПРОТИВОИЗНОСНАЯ ПТФЭ-ДОБАВКА К МАСЛАМ ФОРУМ®. ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ НА АВТОМОБИЛЯХ.....	167
УД-II-22 Шарыпов В.И., Кузнецов Б.Н., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Старцев А.Н. ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ БАРЗАССКОГО САПРОМИКСИТА В КОМПОНЕНТЫ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ.....	170

СЕКЦИЯ III «АВТОКОСМЕТИКА»

УД-III-1 Беклемышев В.И., Летов А.Ф., Махонин И.И., Филиппов К.В. ПОВЫШЕНИЕ НАДЕЖНОСТИ АВТОТЕХНИКИ ПРИМЕНЕНИЕМ ПРЕПАРАТОВ ТРИБОХИМИИ - «FENOM», «OLD SHAP», «GREEN RUN», «RENOМ»	174
УД-III-2 Иванов М.Г., Калиниченко И.И., Иванов Д.М. НОВЫЕ СРЕДСТВА ЗАЩИТЫ АВТОМОБИЛЕЙ ОТ КОРРОЗИИ.....	178
УД-III-3 Корнопольцев Н.В., Корнопольцев В.Н., Рогов В.Е. МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОЕ ХРОМИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ОСНАСТКИ.....	181
УД-III-4 Руднев В.С., Яровая Т.П., Недозоров П.М., Богута Д.Л., Чалый И.С. ЗАЩИТНЫЕ ОКСИДНЫЕ СЛОИ НА АЛЮМИНИИ	184
УД-III-5 Руднев В.С., Яровая Т.П., Недозоров П.М., Онищенко Д.В. ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА ИЗДЕЛИЙ ИЗ АЛЮМИНИЯ И ТИТАНА ПОД ЛКП	187
УД-III-6 Савинцева С.А. СРЕДСТВА ДЛЯ БЕРЕЖНОГО УХОДА ЗА АВТОМОБИЛЕМ.....	191

СЕКЦИЯ IV «ХИМИЯ АВТОДОРОЖНЫХ ПОКРЫТИЙ»

УД-IV-1 Соколов А.Б., Леванова С.В. ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРАМИ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ	193
УД-IV-2 Шарыпов В.И., Барышников С.В., Береговцова Н.Г., Кузнецов Б.Н. ОРГАНИЧЕСКИЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ДОРОЖНОГО СТРОИТЕЛЬСТВА ИЗ СМЕСЕЙ БУРОГО УГЛЯ, НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ И ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ	195

СЕКЦИЯ V «АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ДВИГАТЕЛИ И ТОПЛИВА БУДУЩЕГО»

УД-V-1 Кипнис М.А., Волнина Э.А., Самохин П.В., Лин Г.И., Розовский А.Я. ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ОТ ПРИМЕСИ СО ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ГАЗА ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.....	199
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

УД-V-2 Липилин А.С. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭНЕРГОСИСТЕМЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТОПЛИВА БУДУЩЕГО	203
УД-V-3 Минюкова Т.П., Итенберг И.Ш., Демешкина М.П., Юрьева Т.М. СЕЛЕКТИВНОЕ МЕТАНИРОВАНИЕ МОНОКСИДА УГЛЕРОДА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДОРОДА ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	206
УД-V-4 Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Березина Л.А., Шашкова О.В. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДОРОДА ОТ СО ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	210
СООБЩЕНИЯ	215
СО-I-1 Говердовский В.Н., Фурин Г.Г., Lee С.-М. ПЕРФТОРИРОВАННЫЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ КОМПОЗИЦИИ В ТРАНСПОРТНЫХ СИСТЕМАХ ВИБРАЦИОННОЙ ИЗОЛЯЦИИ	217
СО-I-2 Денисов А.А., Макаренко В.А., Шамрай А.А. БЛОЧНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СОТОВОЙ СТРУКТУРЫ - БЕЗАЛЬТЕРНАТИВА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ЧАСТИ НЕЙТРАЛИЗАТОРА ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ БЕНЗИНОВЫХ ДВС	221
СО-I-3 Павлова Т.Л., Верниковская Н.В., Чумакова Н.А., Литвак Г.С. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ТЕРМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ ВЫГОРАНИЯ ДИЗЕЛЬНОЙ САЖИ	225
СО-I-4 Полубояров В.А., Коротаева З.А., Черепанов А.Н., Ляхов Н.З. МОДИФИЦИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫМИ НАНОДИСПЕРСНЫМИ ТУГОПЛАВКИМИ КЕРАМИЧЕСКИМИ ПОРОШКАМИ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ	227
СО-I-5 Таратухин А.В., Вишняков А.В., Чащин В.А. ХИМИЧЕСКОЕ РЕЛЬЕФНОЕ ТРАВЛЕНИЕ ПРОВОЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ЯЧЕИСТО-КАРКАСНЫХ ПРОВОЛОЧНЫХ НОСИТЕЛЕЙ	229
СО-I-6 Торосян Г.О., Абрамян С.В., Назаретян А.Х., Оганесян Д.Н. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД АТП И АРП ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ	232
СО-I-7 Трофимов Б.А., Байкалова Л.В., Баринов В.А., Бабаниязов Х.Х. АНТИДОТ ОКИСИ УГЛЕРОДА КАК НЕОБХОДИМЫЙ ЭЛЕМЕНТ АПТЕЧКИ АВТОМОБИЛИСТА	236
СО-II-1 Бачурихин А.Л., Мортиков Е.С. БЕЗОТХОДНЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИЛБЕНЗИНОВ НА ОСНОВЕ СОВМЕЩЕННЫХ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ <i>n</i> -БУТАН— ОЛЕФИНЫ C ₂ и C ₄ — ЦЕОЛИТНЫЙ КАТАЛИЗАТОР	240
СО-II-2 Бузник В.М., Михалин И.Н., Кирик С.Д., Соловьев Л.А. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА	243
СО-II-3 Долинский С.Э., Толчинский Л.С., Малова О.В., Лицинер И.И. УСТАНОВКА ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАНОЛА, ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА И СИНТЕТИЧЕСКОГО БЕНЗИНА БЛОЧНО - МОДУЛЬНОГО ТИПА	246

СО-II-4 <u>Кузнецов П.Н.</u>, Твердохлебов В.П., Кузнецова Л.И., Санников А.Л. ПОЛУЧЕНИЕ ПРИСАДОК И ИЗОМЕРИЗАТОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКООКТАНОВЫХ АВТОБЕНЗИНОВ	250
СО-II-5 <u>Кузьмина Р.И.</u>, <u>Кожемякин И.В.</u> ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ РИФОРМИНГА УГЛЕВОДОРОДОВ	253
СО-II-6 <u>Ленская Е.В.</u>, <u>Рогов В.Е.</u> ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫЕ СМЕСИ НА БАЗЕ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ И ФТОРОПЛАСТА	255
СО-II-7 <u>Ливенцев В.Т.</u>, <u>Мощенко Г.Г.</u>, <u>Аббасов М.М.</u>, <u>Кузьмина Р.И.</u> ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЕЗАКТИВАЦИИ ПРОМЫШЛЕННОГО АЛЮМОПЛАТИНОРЕНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА РИФОРМИНГА	258
СО-III-1 <u>Байрамов Р.К.</u>, <u>Михайличенко А.И.</u> ПРИМЕНЕНИЕ ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ В КАЧЕСТВЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ	260
СО-III-2 <u>Беклемышев В.И.</u>, <u>Махонин И.И.</u>, <u>Филиппов К.В.</u>, <u>Барановский А.А.</u> НАНОМАТЕРИАЛЫ В ПРЕПАРАТАХ АВТОКОСМЕТИКИ	262
СО-III-3 <u>Сангалов Ю.А.</u>, <u>Лакеев С.Н.</u>, <u>Карчевский С.Г.</u>, <u>Майданова И.О.</u> ДИОРГАНИЛТЕТРАСУЛЬФИДЫ КАК ПРОТИВОИЗНОСНЫЕ И ПРОТИВОЗАДИРНЫЕ ПРИСАДКИ К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ	264
СО-III-4 <u>Синяев В.А.</u>, <u>Левченко Л.В.</u>, <u>Шустикова Е.С.</u>, <u>Григгс Д.</u>, <u>Легерос Р.З.</u> НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ И ОКСИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	266
СО-III-5 <u>Тлеукеева Ж.А.</u>, <u>Мирзаев А.А.</u>, <u>Кыбраева Н.С.</u>, <u>Исабаев Н.Н.</u> ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОЛИФ ИЗ ОТХОДОВ ПИЩЕВЫХ ПРОИЗВОДСТВ	269
СО-IV-1 <u>Марконренков Ю.А.</u>, <u>Самбетбаева А.К.</u>, <u>Чалов А.К.</u> РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДОРОЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ И БИТУМНЫХ МАСТИК ИЗ АМБАРНЫХ НЕФТЕЙ	272
СО-IV-2 <u>Митюшина С.А.</u>, <u>Никифорова Т.В.</u>, <u>Петров В.Г.</u>, <u>Кольцов Н.И.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ДОРОЖНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ БИТУМА БНД 90/130, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИМЕРАМИ	275
СО-V-1 <u>Караева А.Р.</u>, <u>Третьяков В.Ф.</u>, <u>Лapidус А.Л.</u> УГЛЕРОДНЫЕ НАНОВОЛОКНА И МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ - АККУМУЛЯТОРЫ ВОДОРОДА	277
СО-V-2 <u>Мосидзе В.П.</u>, <u>Бахтадзе В.Ш.</u> КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНОЛА ВОДЯНЫМ ПАРОМ	278
СО-V-3 <u>Оружейников А.И.</u>, <u>Семенова О.Н.</u>, <u>Лихолобов В.А.</u> КАТАЛИЗАТОРЫ ШПИНЕЛЬНОГО ТИПА НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ВОДОРОДА ИЗ МЕТАНА	282
СО-V-4 <u>Шляпин Д.А.</u>, <u>Ведягин А.А.</u>, <u>Цырульников П.Г.</u>, <u>Струихина Н.О.</u>, <u>Бубнов А.В.</u> ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ $CuO-Ln_xO_y$ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРОДА	284
РЕКЛАМА	287
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	293
СПИСОК УЧАСТНИКОВ	295
СОДЕРЖАНИЕ	304

I ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«ХИМИЯ ДЛЯ АВТОМОБИЛЬНОГО
ТРАНСПОРТА»

Сборник тезисов докладов

Редакционная коллегия: академик В.М. Бузник
д.х.н. В.А. Собянин
д.х.н. В.А. Кириллов
к.х.н. В.Д. Беляев

Составитель: к.х.н. Е.Б. Беликова

Компьютерная обработка: Ю.В. Климова
Обложка: Н.Ф. Потеряева

Подписано в печать 11.10.2004

Формат 60x84/8

Печ. л. 39,0

Заказ 100

Тираж 130

Отпечатано на полиграфическом участке издательского отдела
Института катализа СО РАН
Просп. Академика Лаврентьева, 5,
Новосибирск, 630090