

**ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНАЯ МОЛОДЕЖНАЯ
ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ**

**Химия под знаком Σ
исследования, инновации, технологии**



ИССЛЕДОВАНИЯ * ИННОВАЦИИ * ТЕХНОЛОГИИ

14-22 мая 2012 г.
г. Омск

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

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

ТРУДЫ
ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНОЙ МОЛОДЕЖНОЙ
ШКОЛЫ-КОНФЕРЕНЦИИ



ХИМИЯ ПОД ЗНАКОМ «СИГМА»
ИССЛЕДОВАНИЯ, ИННОВАЦИИ, ТЕХНОЛОГИИ

Омск – 2012

УДК 54

Труды Всероссийской научной молодежной школы – конференции
«Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии», Омск,
14–22 мая 2012 г. – с. 440.

Программный комитет

Академик Пармон В.Н. , ИК СО РАН, Новосибирск (председатель)
Член-корр. РАН Лихолобов В.А. ИППУ СО РАН, Омск (председатель)
Академик Ляхов Н.З., ИХТТМ СО РАН, Новосибирск
Член-корр. РАН Бухтияров В.И. , ИК СО РАН, Новосибирск
Д.х.н. Собянин В.А., ИК СО РАН, Новосибирск
Д.х.н. Мышлявцев А.В., ИППУ СО РАН, Омск
Д.х.н. Белый А.С., ИППУ СО РАН, Омск
Д.х.н. Цырульников П.Г., ИППУ СО РАН, Омск
Д.х.н. Плаксин Г.В., ИППУ СО РАН, Омск
Д.х.н. Фисюк А.С., ИППУ СО РАН, Омск
Д.х.н. Вершинин В.И., ИППУ СО РАН, Омск
К.х.н. Лавренов А.В., ИППУ СО РАН, Омск
К.х.н. Ведягин А.А. , ИК СО РАН, Новосибирск
К.х.н. Матвеев А.В. , ИК СО РАН, Новосибирск

Организационный комитет

К.х.н. Шляпин Д.А., ИППУ СО РАН, Омск (председатель)
К.х.н. Стадниченко А.И. , ИК СО РАН, Новосибирск (председатель)
К.х.н. Булучевский Е.А.
К.х.н. Мельгунова Е.А. , ИК СО РАН, Новосибирск
К.ф.-м.н. Хабибулин Д.Ф. , ИК СО РАН, Новосибирск
Казаков М.О., ИППУ СО РАН, Омск
Мироненко О.О., ИППУ СО РАН, Омск
Котолевич Ю.С., ИППУ СО РАН, Омск
Леонтьева Н.Н., ИППУ СО РАН, Омск
Седанова А.В., ИППУ СО РАН, Омск
Смирнова Н. С., ИППУ СО РАН, Омск
Степанова Л.Н., ИППУ СО РАН, Омск
Сайфулина Л.Ф., ИППУ СО РАН, Омск
Федорова Е.Д., ИППУ СО РАН, Омск

Секретариат

Протасова О.В., ИППУ СО РАН, Омск
к.х.н. Кроль О.В., ИППУ СО РАН, Омск

© ИППУ СО РАН

© ИК СО РАН

Пленарные Лекции



НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ НЕРАЗДЕЛЁННЫХ СМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

В.И. Вершинин

*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского
644077, Омск, пр.Мира 55а, vyvershinin@yandex.ru*

Широкое применение спектрофотометрического анализа неразделенных смесей (нефтепродуктов, продуктов лабораторного органического синтеза, лекарственных препаратов, пищевых продуктов и т.п.) стало возможным лишь в последние годы, после создания хемометрических алгоритмов обработки спектральных данных и появления соответствующих компьютерных программ. Многоволновая спектрофотометрия в УФ и ИК-областях спектра нередко успешно конкурирует с хроматографией. К сожалению, уникальные аналитические возможности метода многоволновой спектрометрии почти не известны большинству химиков и технологов, а теоретические основы этого мощного аналитического метода слабо разработаны. В ОмГУ в последние годы развита общая методология такого анализа, разработаны новые методики экспрессного анализа различных объектов. В докладе обсуждаются результаты проведенных исследований.

Основными проблемами многоволновой спектрометрии неразделенных смесей, независимо от используемой области длин волн и природы определяемых соединений, являются: 1) межэталонные наложения спектров структурно родственных соединений, 2) разная чувствительность их определения, 3) не полностью известный качественный состав смесей, 4) влияние посторонних веществ, 5) неаддитивность аналитических сигналов. Соответствующие погрешности можно исключить или хотя бы уменьшить, применяя в каждом случае наиболее подходящие алгоритмы обработки спектральных данных, например метод проекции на латентные структуры (ПЛС). Необходимо было выявить ограничения и оптимальные области применения каждого алгоритма и модифицировать известные алгоритмы применительно к типовым аналитическим задачам. Нами показано, что алгоритм ПЛС позволяет отдельно определить по УФ спектру пробы до десяти однотипных компонентов с погрешностью ($\pm 5\%$ отн.) даже тогда, когда спектры поглощения компонентов малоинформативны и полностью перекрываются, а сами компоненты образуют ассоциаты или переходят друг в друга (в частности, цис- и транс-изомеры). Концентрации компонентов в фотометрируемом растворе брали на уровне $10^{-7} - 10^{-4}$ М, соотношения концентраций - до 20:1. Для построения математической модели (многомерной градуировки) в подобных случаях формируют обучающую выборку. Предложены новые способы формирования выборок, содержащих необходимое и достаточное число смесей известного состава. Оптимальный объем выборки зависит от сложности задачи (числа одновременно определяемых аналитов). Разработанные на этой основе методики анализа лекарственных препаратов метрологически аттестованы и внесены в Федеральный реестр. Новые методики выгодно отличаются от стандартных по прецизионности и трудоемкости.

Не менее сложной задачей является точная оценка суммарного содержания ряда соединений, родственных в структурном или функциональном отношении, например, разных фенолов или разных антиоксидантов. Традиционно оценивают суммарное содержание аналитов в пересчете на некоторое стандартное вещество, то есть в виде интегрального показателя (фенольного индекса, антиоксидантной активности и др.). Мы показали, что такой способ оценки суммарных содержаний приводит к значительным систематическим погрешностям, связанным с разной чувствительностью определения

аналитов. Разработан алгоритм прогнозирования погрешностей, учитывающий состав исследуемой смеси и природу стандартного вещества. Использование нового алгоритма позволяет оптимизировать выбор стандартного вещества и повысить точность оценки суммарных содержаний даже при использовании одномерных градуировок. Еще лучшие результаты можно получить, если регистрировать спектр поглощения пробы, а затем рассчитывать суммарные содержания с использованием хемометрических алгоритмов. Проанализировать смеси известного состава удастся с погрешностью, не превышающей 3-5 % отн. Однако качественный состав реальных объектов обычно известен далеко не полностью, это мешает применению хемометрических алгоритмов и резко снижает точность анализа.

Еще больше проблем возникает при спектрометрическом определении структурно-группового состава объектов сложного состава. Важно правильно подобрать спектральную область и состав обучающей выборки для построения адекватных многомерных градуировок. Так, замена стандартной методики структурно-группового анализа бензинов по ASTM D.5134-98, предполагающей полное ГЖХ-разделение компонентов пробы, на «хемометрическую» методику, основанную на регистрации спектра поглощения пробы в ближней ИК области, ведет к сокращению длительности анализа более чем в 20 раз без существенного ухудшения его точности. Разработанные в ОмГУ методики такого типа теперь широко применяются для оперативного автоматизированного контроля технологических процессов на Омском нефтекомбинате

Трудной проблемой является фоновое поглощение света посторонними соединениями. С этой проблемой мы впервые столкнулись в структурно-групповом анализе нефтепродуктов, а затем и в анализе лекарственных препаратов, содержащих наполнители. Выходом во всех случаях может быть оптимизация способа формирования обучающей выборки. Смеси, используемые для построения многомерной градуировки, должны содержать тот же набор мешающих веществ, что и исследуемые пробы.

При решении задач, связанных с анализом неразделенных смесей, наиболее опасным и непредсказуемым источником систематических погрешностей является неаддитивность светопоглощения, обычно связанная с взаимодействием компонентов пробы. Систематические исследования в данной области ранее не проводились, хотя в практике спектрофотометрического анализа неразделенных смесей небольшие, но статистически значимые отклонения от аддитивности (ОА) встречаются довольно часто. Нет даже общепринятых способов выявления статистически значимых ОА, позволяющих достоверно отличить их от переменных по знаку и нестабильных по величине «отклонений», вызванных случайными погрешностями приготовления растворов и оптических измерений. Сделать это не так просто: нужна статистическая обработка данных, полученных при многократном приготовлении и фотометрировании растворов, с последующей оценкой значимости некоторой нуль-гипотезы. Нами разработаны три способа выявления статистически значимых ОА и предложены способы прогнозирования ОА. Проведена оценка влияния ОА на результаты анализа неразделенных смесей по разным алгоритмам. Систематические погрешности анализа быстро возрастают по мере увеличения ОА, и для анализа реальных смесей наиболее пригодным оказался алгоритм ПЛС, малочувствительный к отклонениям от аддитивности. Можно также использовать простые приемы, снижающие влияние ОА (изменение концентрационных условий, оптимизация аналитических длин волн, предварительное разбавление пробы, метод добавок и др.). Следует подчеркнуть, что при проведении спектрофотометрического анализа любых неразделенных смесей проверка аддитивности аналитического сигнала должна стать столь же обычной процедурой, как оценка чувствительности или селективности. Желательно проверять аддитивность светопоглощения модельных смесей в разных

условиях (при варьировании длины волны, величины рН, концентрации реагента и т.п.).

Несомненно, развитие спектрофотометрического анализа неразделенных смесей с применением хемометрических алгоритмов требует дополнительных исследований, однако перспективность этого научного направления не вызывает сомнений. В частности, данный аналитический метод можно использовать для непрерывного контроля состава жидких или газообразных реакционных смесей при реализации каталитических процессов, а также при изучении кинетики и механизма соответствующих реакций.



АКТИВАЦИЯ АЛКАНОВ ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

В.Б. Гончаров

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, пр. академика Лаврентьева 5, GVB@catalysis.ru*

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

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

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

В этой связи, одним из перспективных направлений является исследование реакционной способности изолированных активных центров. В качестве модельных систем

были выбраны катионы металлов и небольшие (субатомные) кластерные частицы оксоионов переходных металлов VI и VII групп.

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



НЕСТАЦИОНАРНЫЕ И СОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В НЕПОДВИЖНОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

Загоруйко А.Н.

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

Доклад посвящен каталитическим процессам, осуществляемым в условиях искусственно создаваемых нестационарных условий. Показано, что наибольший технологический эффект достигается в случае целенаправленно управляемого использования тепловой нестационарности в сочетании с концентрационной нестационарностью поверхности катализатора.

Перспективы применения данного подхода анализируются на примерах практически важных каталитических процессов:

- глубокое окисление органических соединений в отходящих газах
- восстановление оксидов азота,
- очистка автомобильных выхлопов,
- получение элементарной серы,
- окисление диоксида серы,
- производство водорода из углеводородов и органического сырья,
- анаэробное селективное окисление углеводородов,
- получение олефинов из метана через промежуточное галогенирование.

Показано, что такие сорбционно-каталитические технологии могут иметь следующие преимущества по сравнению с традиционными стационарными процессами:

- принципиально новые возможности по управлению тепловыми режимами работы промышленных каталитических реакторов, в частности - возможность осуществлять высокотемпературные реакции в простых и недорогих реакторах с неподвижными адиабатическими слоями катализатора без перегревов;
- снижение энергопотребления при переработке низко-концентрированных смесей;
- повышение эффективности очистки отходящих газов;
- сдвиг химических равновесий в термодинамически ограниченных реакциях;
- повышенная селективность и повышенный выход целевых продуктов.

Во многих случаях, в число достоинств также может включаться снижение капитальной стоимости каталитических установок, а также, как это ни парадоксально на первый взгляд, упрощение технологических схем и повышение их эксплуатационной устойчивости.

В целом, нестационарная сорбционно-каталитическая идеология открывает новые степени свободы и создает фундамент для разработки принципиально нового поколения каталитических технологий.

Литература

1. А.Н.Загоруйко. *Успехи химии*, 2007, **76**, 691.



ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ ЭЛЕКТРОНОВ (EELS) В ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ УГЛЕРОДА И ДРУГИХ ДИСПЕРСНЫХ ОБЪЕКТОВ

В.И. Зайковский

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск, Россия*

В этой лекции приводится обзор достижений электронной микроскопии, объединяющей возможности получения высокоразрешающих изображений и аналитических возможностей, связанных с применением, в первую очередь, спектроскопии энергетических потерь электронов (EELS). Основное внимание уделяется исследованию дисперсных объектов, катализаторов, адсорбентов.

Метод EELS базируется на том, что быстрые электроны теряют энергию в образце по многим механизмам, связанным с активацией различных процессов, происходящих в твердом теле. Квантовый характер этих явлений дает возможность проведения аналитических исследований с определением элементного состава и типа химической связи. С помощью EELS можно существенно увеличить контраст изображений, выделив из спектра либо пик нулевых потерь, либо неупруго рассеянные электроны. Это особенно существенно при исследовании не очень тонких образцов, когда неупругие потери испытывает значительная часть пучка. Как следует из Рис. 1 спектр EELS охватывает широкую область энергий при взаимодействии с частицами твердого тела пучка быстрых электронов, обладающих энергией в несколько сотен keV.

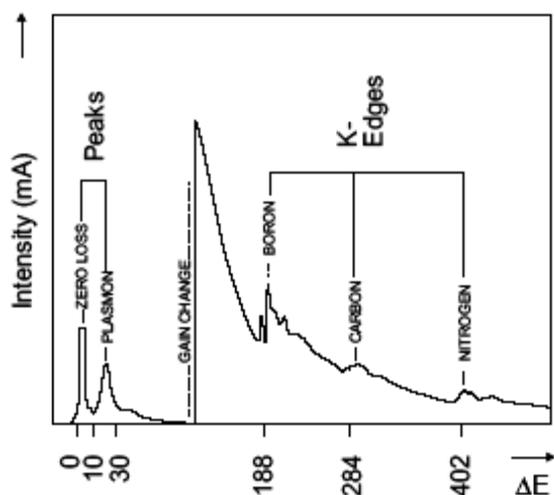


Рис. 1. Спектр потерь энергии электронов

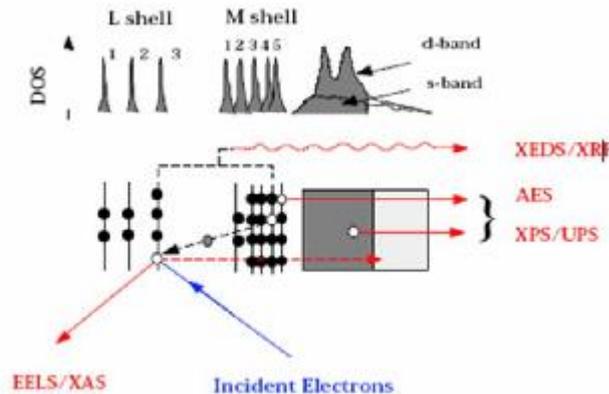


Рис. 2. Источники неупругого рассеяния электронов, связанные с электронными переходами

Плазмоны. Поскольку плазмонные потери зависят от концентрации свободных электронов, то метод EELS позволяет определять химическое состояние элемента.

На Рис. 2 показаны источники неупругого рассеяния электронов, связанные с электронными переходами.

Внутри- и межзонные переходы. Электрон пучка может сообщить электрону атома энергию достаточную для перехода на другую орбиталь. Потери на такое взаимодействие могут составлять до ~25 эВ. Взаимодействие с молекулярными орбиталями приводит к появлению характерных пиков в спектре малых потерь. С помощью этих пиков возможно идентифицировать состав образца.

Ионизация внутренних оболочек. Потери более 50 эВ относятся к области больших потерь. Благодаря существенно лучшему энергетическому разрешению EELS позволяет исследовать тонкую структуру атомных оболочек по форме спектра в области края ионизации т.е. присутствие различных энергетических состояний в оболочке.

Для EELS-спектроскопии, применяемой для расширения возможностей электронной микроскопии, в последнее время применяются спектрометры омега-типа, отличающиеся более легким управлением и имеющие дополнительные возможности анализа образцов. В совокупности с высоким разрешением современных микроскопов это позволяет получать как спектры EELS с участков с локализацией атомных размеров, так и сами изображения высокого разрешения с контрастом, отвечающим атомному номеру элемента (Z-контраст) (Рис. 3).

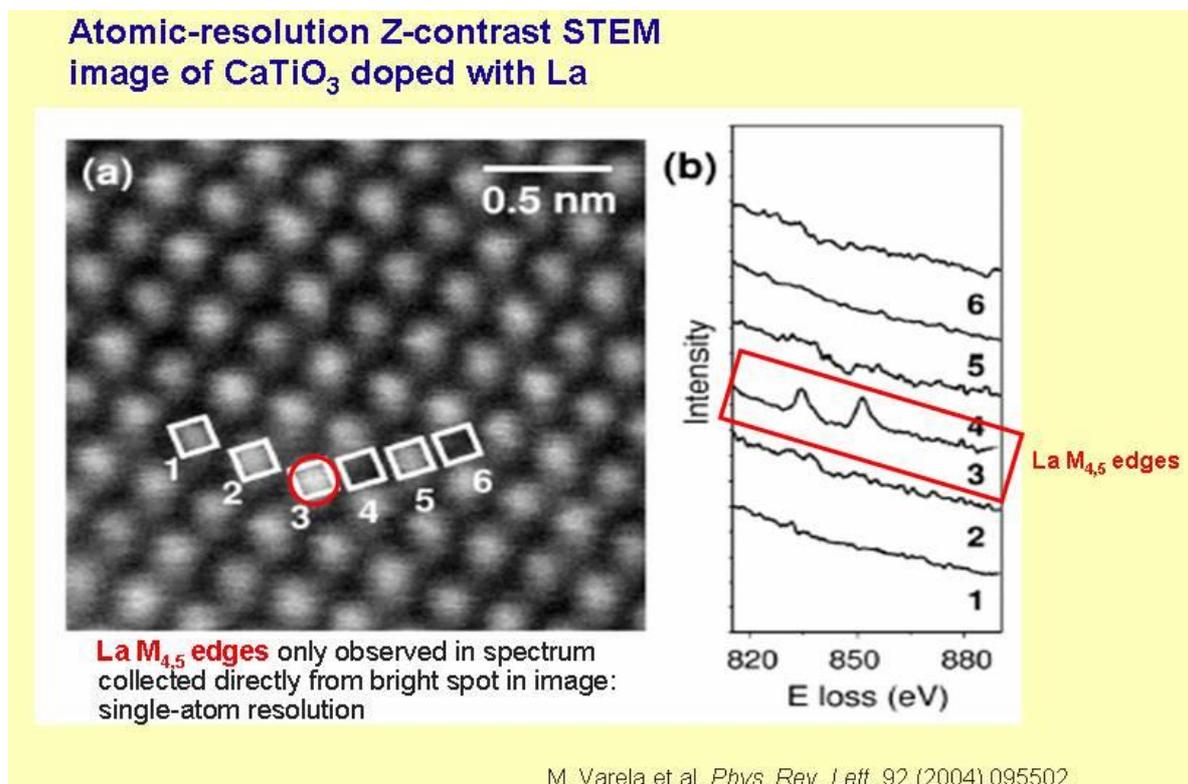


Рис. 3. Изображение атомного разрешения CaTiO₃, допированного La, полученное с применением метода EELS.



НОСИТЕЛИ ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ

Климов О.В.

*Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, г.Новосибирск, 630090,
Проспект Академика Лаврентьева 5.*

В нефтеперерабатывающей промышленности России процессы гидроочистки являются наиболее крупнотоннажными и уступают по своей общей производительности лишь первичной переработке нефти. В ближайшие годы прогнозируется устойчивый рост мощностей гидроочистки, обусловленный ужесточением экологических требований к нефтепродуктам, прежде всего к моторным топливам. На подавляющем большинстве промышленных установок гидроочистки используются нанесённые катализаторы. В настоящее время наиболее распространено мнение, что активным компонентом катализаторов гидроочистки является сульфидное биметаллическое соединение, за которым закрепилось название Co(Ni)-Mo(W)-S фаза. Описано множество методов получения катализаторов, содержащих нанесённые металлы преимущественно в форме наиболее активной Co(Ni)-Mo(W)-S фазы Типа 2. Можно считать, что селективный синтез нанесённого активного компонента является решённой научной проблемой, и основные работы в этой области направлены на оптимизацию технологии нанесения и сульфидирования применительно к получению конкретных типов катализаторов. Ситуация с носителями для катализаторов гидроочистки, напротив, заметно усложнилась. В последние годы промышленность выдвигает к катализаторам ряд новых жёстких требований, целиком определяемых характеристиками используемых носителей. К таким характеристикам относятся высокая механическая прочность, минимальный перепад давлений по реактору, оптимальная диффузия сырья по сечению гранулы, доступ всех подлежащих превращению молекул сырья к частицам активного компонента, максимальная концентрация активного компонента в объёме реактора, минимизация побочных реакций, стойкость к дезактивации, способность к регенерации и др. При этом в качестве основного компонента носителя в большинстве случаев используется γ -Al₂O₃.

В представленной лекции рассмотрены носители на основе γ -Al₂O₃, имеющие определённый химический и фазовый состав, а также текстурные, гранулометрические, прочностные характеристики, оптимальные для катализаторов гидроочистки различных нефтяных дистиллятов. Изучено влияние условий приготовления, характеристик исходного сырья, модифицирующих агентов на свойства получаемых носителей и катализаторов. Определены основные факторы, обуславливающие получение носителей с оптимальным сочетанием текстурных и прочностных характеристик. Оценено влияние носителя на состав, строение и морфологию активного компонента, а также собственная каталитическая активность носителя. Отдельно проиллюстрированы достоинства и недостатки современных промышленных технологий производства моногидроксидов алюминия, имеющих структуру бемита или псевдобемита - основного исходного материала для приготовления носителей.



ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА EXAFS ДЛЯ КОНТРОЛЯ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Кочубей Д.И.

*Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН,
Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 5, kochubey@catalysis.ru*

Отличие метода EXAFS от других структурных методов заключается в том, что он позволяет определять структуру локального окружения заданного химического элемента в диапазоне расстояний 1.5-6 Å вне зависимости от агрегатного состояния исследуемого объекта, его окристаллизованности и наличия других химических элементов. Это делает метод перспективным для контроля состояния реагентов на всех стадиях синтеза новых функциональных материалов, включая катализаторы.

В докладе показаны возможности такого контроля, начиная с состояния исходных реагентов для различных процессов.



РЕГУЛИРОВАНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ И ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ И НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ

Кряжев Ю.Г.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Омский научный центр
Сибирского отделения Российской академии наук,
644040 Омск, ул. Нефтезаводская, 54
kriaghev@ihpp.oscsbras.ru*

Области применения пористых углеродных материалов (ПУМ) - сорбентов и носителей катализаторов – весьма разнообразны и включают переработку сырьевых ресурсов, органический и неорганический синтез, разделение смесей и очистку веществ, выделение редких элементов и драгоценных металлов, очистку сточных вод и газовых выбросов в атмосферу, индивидуальную защиту от загрязнений внешней среды, коррекцию внутренней среды организма, использование в качестве «контейнеров» водорода и метана, электродов суперконденсаторов, топливных элементов и химических источников тока.

Развитие методов направленного регулирования структуры применительно к конкретным областям использования является одной из основных тенденций в современной химии углеродных материалов.

Известные в настоящее время приемы создания заданной морфологии и контроля пористой структуры ПУМ [1-3] включают: подбор условий активации - частичной газификации углерода с развитием пор различного размера и формы, выбор специфического прекурсора, темплатный синтез (карбонизация углеродного прекурсора в наноканалах керамической матрицы), синтез углеродных аэрогелей, карбонизация смесей полимерных прекурсоров, отличающихся выходом углеродного остатка.

В последние годы в ИППУ СО РАН развивается подход к синтезу ПУМ заданной структуры, основанный на использовании в качестве предшественников углерода реакционноспособных полимеров с системой сопряженных связей (ПСС) [4-7]. Обогащенные углеродом структуры с системой полисопряжения обладают повышенной стабильностью и способны сохранять конфигурацию, размеры и взаиморасположение надмолекулярных образований при термических обработках и, тем самым, определять морфологию и параметры пористой структуры конечного материала. С другой стороны, склонность ПСС к донорно-акцепторным взаимодействиям и введение в их макромолекулы реакционноспособных групп значительно расширяют возможности модификации ПУМ, например, допированием гетероатомами или встраиванием нанодисперсных добавок на ранних стадиях формирования углеродного скелета.

Указанный подход реализован на примерах использования полихлорвиниленов - реакционноспособных ПСС, образующихся при химическом (под действием оснований) дегидрохлорировании карбоцепных перхлорполимеров - хлорированного поливинилхлорида, полимеров и сополимеров винилиденхлорида. Было показано, что полихлорвинилены в необычно мягких условиях (нагревание до 200 °С) образуют углеродные материалы [4-7]. Отмечалось [4], что такая последовательность операций (синтез реакционноспособных ПСС и их низкотемпературная карбонизация) может явиться альтернативой общепринятым трудно контролируемым процессам получения углеродных материалов, основанным на пиролизе органического сырья.

На основе полихлорвиниленов получены микро- и мезопористые композитные углеродные материалы, модифицированные металл- и кремнийсодержащими наночастицами, а также наноразмерными формами углерода (наноглобулами, нанотрубками). Изменяя условия синтеза полихлорвиниленов и их последующей термообработки удается получать ПУМ с широкой вариацией параметров пористой структуры, обеспечивая развитие пор заданного размера (ультрамикропор, микропор, мезопор) и регулирование характера распределения пор по размерам (моно-, би- и тримодального).

Возможности использования образованных ПСС морфологических структур, сохраняющихся в конечном ПУМ, продемонстрированы на примерах волокон со специфической матрично-фибрилярной структурой, образующейся в процессе формования и термообработки волокон из полиакрилонитрила и полимерно-печковых композиций. Карбонизация и активация таких волокон приводит к образованию волокнистых ПУМ композитного типа, в которых углеродные микрофибриллы скреплены пористой углеродной матрицей. При этом достигаются значения удельной поверхности по ВЕТ до 2000 м²/г.

На ряде примеров показана целесообразность использования различных приемов стимулирования роста ПСС как зародышей роста углеродных структур при получении углеродных материалов.

Новым поколением сорбентов и носителей катализаторов, которое привлекает интерес исследователей и технологов являются активированные углеродные волокна (АУВ), которые имеют ряд преимуществ перед традиционно используемыми гранулированными (зернеными) материалами - удобную физическую форму (ткань, войлок, пучок волокон и т. д.); сочетание с малого объемного веса с низким аэро- и гидродинамическим сопротивлением; высокоразвитую внешнюю поверхность и, соответственно, значительно более высокие кинетические характеристики сорбционных и каталитических процессов и, одновременно, достижение более высокой глубины сорбционной очистки и удельной активности катализаторов; возможность одновременного удаления из очищаемой среды взвешенных частиц, фильтруемых волокнистым материалом.

Литература

1. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. - Новосибирск: 1995. - 518 С.
2. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2004. – 442 С.
3. Michio Inagaki. Pores in carbon materials – importance of their control. *New carbon materials* 2009, 24 (3): 193-232.
4. Ю.Г.Кряжев, Низкотемпературная, «химическая» карбонизация как принцип получения углеродных сорбентов контролируемой структуры, «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». Материалы X Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых ((18 – 22 апреля 2005 г., Москва – Клязьма). М., 2005, С.41.
5. Кряжев Ю.Г., Букалов С.С., Дроздов В.А., Лихолобов В.А. // *Журнал Физ. химии* 2007, 3, 1.
6. Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Дроздов В.А. и др. // *Физикохимия поверхности и защита материалов* 2009, 4, 366.
7. Yu.G. Kryazhev, V.S. Solodovnichenko, V.A. Drozdov, V.A. Likholobov. // *Biodefence, NATO Science for Peace and Security. Series A: Chemistry and Biology.* © Springer Science+Business Media B.V. 2011, P. 33-40.



УГЛЕВОДОРОДНЫЕ БИОТОПЛИВА: СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ

Лавренов А.В.

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

Биотоплива и процессы их получения сегодня находятся в центре внимания мировой химической промышленности. При этом учитывается не столько необходимость формирования дополнительных источников энергии для транспортной техники, а прежде всего экологические показатели биотоплив, и главное использование при их производстве возобновляемого, в основном растительного, сырья.

В промышленном масштабе уже довольно давно получают и используют два главных вида биотоплива, так называемого первого поколения. Это биоэтанол, который вырабатывается из сельскохозяйственной продукции, содержащей крахмал или сахар, и используется в качестве компонента товарных бензинов. Вторым видом является биодизель, представляющий собой смесь метиловых эфиров жирных кислот, получаемую из растительных масел путем переэтерификации триглицеридов метанолом. Мировое производство биоэтанола (Бразилия, США, страны ЕС и др.) в несколько раз превышает производство биодизеля. Лидером по производству биодизеля являются страны ЕС.

Следующим шагом должно стать освоение производства биотоплив второго поколения, предусматривающее получение спиртов, бензиновых и дизельных топлив на основе продуктов газификации и пиролиза лигноцеллюлозной биомассы. Тем не менее, вопросам технического использования жиров в качестве сырьевого источника для производства топлив, по-прежнему, уделяется значительное внимание. Это внимание концентрируется на развитии различных вариантов деоксигенации жиров с целью получения из них углеводородных компонентов, имеющих большую степень схожести с топливами нефтяного происхождения. При этом в качестве сырья могут быть использова-

ны не только растительные масла (рапсовое, соевое, пальмовое и др.), но и животные жиры и сало.

Наиболее современные способы переработки триглицеридов в углеводороды связаны с использованием процессов, аналогичных уже применяемым на нефтехимических и нефтеперерабатывающих предприятиях. Это процессы пиролиза, каталитического крекинга и гидропереработки.

По сравнению с переэтерификацией, преимуществами использования этих процессов для переработки масложирового сырья являются:

- возможность получения широкого спектра углеводородных продуктов (бензин, керосин, реактивное и дизельное топлива, легкие алкены);
- свойства получаемых топлив по всем показателям не уступают традиционным нефтяным;
- отсутствие образования глицерина;
- возможность интеграции в инфраструктуру действующих нефтеперерабатывающих предприятий.

Пиролиз позволяет получать компоненты дизельного топлива. Каталитический крекинг может применяться для переработки растительных масел и животных жиров в широкий спектр высококачественных топлив: бензин, керосин, реактивное и дизельное топлива. При этом наиболее эффективны катализаторы крекинга, включающие в свой состав цеолиты типа ZSM-5.

Особое место занимают разработки, связанные с гидропревращениями триглицеридов в *n*- и изоалканы C₁₅-C₁₈, как компоненты дизельных топлив. Предложены различные варианты совместной переработки нефтяного сырья и сырья биологического происхождения. В качестве основных используются сульфидные Ni(Co)-Mo катализаторы гидроочистки. С 2006 г. пущены в эксплуатацию промышленные и демонстрационные установки производства углеводородного биодизельного топлива на основе технологий гидропереработки компаний Neste Oil, Petrobras, ConocoPhillips, BP, UOP, Natural Resources Canada, Nippon Oil.

Опыт практического применения сульфидных систем показывает, что из-за низкого содержания серы в исходном масложировом сырье эти катализаторы могут быстро терять активность под действием восстановительной среды. Возможное поддержание стабильности их работы за счет специального введения в реакционную среду сернистых соединений снижает преимущества получения дизельного топлива. Кроме того, образующиеся в присутствии сульфидных катализаторов углеводородные продукты состоят практически только из алканов C₁₅-C₁₈ нормального строения, которые необходимо дополнительно подвергать гидроизомеризации для достижения необходимого уровня низкотемпературных свойств товарного дизельного топлива. В этой связи актуальной становится разработка несульфидных катализаторов гидродеоксигенации, прежде всего на основе металлов VIII группы (Pt, Pd, Ni, Co) и различных неорганических носителей, в том числе позволяющих в одну стадию получать топливные компоненты необходимого фракционного состава и с заданной температурой помутнения.

Нами установлена возможность полной гидродеоксигенации подсолнечного масла на нанесенных металлических катализаторах (Pt, Pd, Ni, Co), полученных с использованием в качестве носителя боратсодержащего оксида алюминия (B₂O₃-Al₂O₃). На катализаторе Pt/B₂O₃-Al₂O₃ процесс гидродеоксигенации протекает с общим выходом жидких углеводородных продуктов 71,1-77,6 мас.%. При температуре 350°C на катализато-

ре Pt/V₂O₃-Al₂O₃, как и на сульфидных катализаторах, в качестве основных продуктов гидродеоксигенации образуются n-алканы C₁₇ и C₁₈. Осуществление процесса при 400°C, 4,0 МПа и массовой скорости подачи сырья 1,0 ч⁻¹ обеспечивает получение компонента дизельного топлива (пределы кипения 200-350°C) с выходом 69,4 масс. %, состоящего только из алканов C₁₂-C₁₈ при массовой доле изокомпонентов до 83%. При этом продолжительность стабильной работы катализатора составляет не менее 100 часов.

При анализе возможностей экономически оправданной промышленной реализации технологий гидропереработки масел и жиров часто в качестве наиболее эффективных решений рассматривают прямое использование действующих установок гидроочистки и гидрокрекинга за счет их перевода на смешанное сырье – смеси биокомпонентов с вакуумным газойлем или с дизельной фракцией.

Перспективы дальнейшего развития процессов получения топлив из масложирового сырья могут быть связаны с использованием несulfидных полифункциональных катализаторов для одностадийного получения низкозастывающих экологически чистых дизельных фракций, а также с созданием комбинированных технологий, направленных на повышение выхода углеводородных продуктов, гибкости в получении различных видов топлива и снижение потребления водорода.



СИНТЕЗ ЦЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ И НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ

Б.Н. Кузнецов

*Институт химии и химической технологии СО РАН,
Красноярск, Академгородок, 50-24, 660036, inm@icct.ru*

В лекции представлены результаты последних исследований в области создания эффективных методов получения востребованных химических веществ, материалов и жидких биотоплив из возобновляемого лигноцеллюлозного сырья – древесной биомассы. Приведены примеры разработки новых и совершенствования известных процессов химической и термохимической конверсии биомассы сибирских пород деревьев на базе использования методов механохимической и химической активации растительного сырья и применения эффективных катализаторов.

Изучено влияние различных методов активации древесины: размол в мельницах различной конструкции, взрывной автогидролиз, каталитическое окисление пероксидом водорода и комбинация этих методов на строение, химический состав и реакционную способность активированной древесины.

Установлено, что все использованные способы механической предобработки древесины осины приводят к изменению надмолекулярной структуры лигноцеллюлозной матрицы. По данным методов РФА и электронной микроскопии при механохимической активации древесины в аппарате АГО-2, наблюдается интенсивная фибрилляция крупных пучков древесного волокна, разрушение и деформация стенок крупных сосудов,

разрыв и деформация волокон либриформа и трахеид, вымывание лигнина и гемицеллюлоз из межклеточного пространства. При этом происходят изменения химического состава и реакционной способности активированной древесины, проявляющиеся в увеличении в активированных образцах содержания легкогидролизуемых полисахаридов, снижении концентрации трудногидролизуемых полисахаридов и остаточного лигнина, возрастании скорости кислотного гидролиза полисахаридов в моносахара и окисления лигнина пероксидом водорода.

Практически полное разделение древесины на полисахариды и лигнин достигается при использовании метода каталитического окисления пероксидом водорода в среде уксусная кислота – вода. Путем вариации температуры, концентрации пероксида водорода, уксусной кислоты и катализатора (H_2SO_4 , TiO_2), гидромодуля и продолжительности процесса можно регулировать выход и состав получаемой целлюлозы и низкомолекулярного лигнина. При оптимизированных условиях каталитического окисления древесины возможно получение целлюлозы, практически не содержащей остаточного лигнина.

Рассмотрены различные направления использования полученных целлюлозных продуктов – синтез микрокристаллической целлюлозы, сульфатов микрокристаллической целлюлозы, обладающих антикоагулянтными свойствами, термообратимых гелей, глюкозы, леволиновой кислоты, этанола.

Качество выделяемой из древесины целлюлозы и получаемых из нее гидролизатов для биотехнологического синтеза этанола определяется эффективностью применяемого способа фракционирования лигноцеллюлозного материала. Наилучшие результаты получены при комбинации методов мехактивации и последующего каталитического окисления древесины. Использование полученных качественных растворов глюкозы, не содержащих пентозных сахаров, которые ингибируют процесс биотехнологического синтеза этанола, позволяет увеличить выход этанола.

Термопревращением образцов низкомолекулярного лигнина в среде этанола под давлением получены жидкие углеводородные смеси, выход которых возрастает при уменьшении степени конденсации лигнина. Степень конверсии всех образцов лигнинов достигала максимальных значений при 400 °С. Жидкие продукты терморазложения лигнина обогащены фенолами и продуктами их алкилирования этанолом. Последние могут применяться в качестве высокооктановых компонентов моторных топлив.

Традиционные процессы химической переработки лигноцеллюлозной биомассы преимущественно базируются на использовании экологически опасных коррозионно-активных растворимых каталитических систем. Актуальной задачей является разработка технологически более совершенных гетерогенно-каталитических процессов конверсии биомассы и ее основных компонентов – полисахаридов и лигнина.

Рассмотрены результаты последних исследований по подбору твердых кислотных и бифункциональных катализаторов, способных осуществлять гидролиз целлюлозы в глюкозу и конверсию лигнина в высокооктановые компоненты моторных топлив. С этой целью перспективно применение наноструктурированных катализаторов на основе углеродных, оксидных и углеродминеральных пористых материалов. Имеются сведения о возможности осуществления в одну стадию конверсии целлюлозы в сорбитол на бифункциональных наноструктурированных катализаторах под давлением водорода. При этом на кислотных активных центрах идет гидролиз целлюлозы до глюкозы, которая затем гидрируется до сорбитола водородом, активированным наноразмерными частицами металла. Поскольку гидролиз целлюлозы идет в водных средах, применяемый твердый катализатор должен быть устойчивым к действию воды, и его поверхность обладать оптимальными гидрофильно-гидрофобными свойствами.

Подбор оптимальных катализаторов для гетерогенно-каталитической конверсии лигнина облегчается тем, что процесс осуществляется в углеводородных средах и возможно использование твердых кислотных и бифункциональных катализаторов, применяемых в нефтехимических процессах.

Приведены сведения об использовании углеродных катализаторов в кислотно-каталитических превращениях углеводов и новых способах их получения из различных видов природного углеродсодержащего сырья: древесины, лигнина, бурых и каменных углей, графитов. Методами щелочной термоактивации этих видов сырья получены пористые углеродные материалы с удельной поверхностью от 400 до 2900 м²/г.

Рассмотрены различные направления утилизации древесной коры. Методы комплексной утилизации коры хвойных и лиственных пород деревьев позволяют получать ассортимент ценных продуктов: биологически активных веществ, связующих и сорбционных материалов, удобрений.



ТЕКСТУРОЛОГИЯ - НАУКА О НАДМОЛЕКУЛЯРНОМ СТРОЕНИИ НАНОСИСТЕМ. ПРОБЛЕМЫ, ПОДХОДЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ.

М.С. Мельгунов, В. Б. Фенелонов

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

Основные определения: молекулярная и надмолекулярная структура, их роль.

- Основные параметры надмолекулярной структуры (текстуры): морфология, характерные размеры и пространственное распределение, поверхность, пористость.

- *Проблемы:* специфические механизмы формирования и контроля текстуры, неизбежность моделирования.

- *Подходы:* физико-химический анализ типовых механизмов формирования и трансформаций, геометрические модели, развитие адсорбционных и ртутно-порометрических методов в сочетании с электронной микроскопией и др. методами.

- *Перспективы:* создание фундаментальных основ формирования и “дорожных карт” синтеза материалов с заданными свойствами.

Каталитические свойства вещества определяются его химическим составом и молекулярной структурой. Однако свойства промышленного гетерогенного катализатора также существенно зависят от его текстуры, т.е. надмолекулярной структуры, задаваемой размерами, формой и взаимным размещением надмолекулярных элементов каркаса твердой фазы и промежутков-пор между ними. Текстура определяет значения удельной поверхности и пористости, их доступность и стабильность в условиях реакции, существенно влияет на теплофизические и механические свойства, в совокупности определяя эффективность катализатора в промышленном процессе.

Молекулярная и надмолекулярная структура (текстура) катализаторов радикально различаются по характерным геометрическим масштабам, специфичности и энергетике взаимодействия, по свойствам и механизмам формирования. Во многих типичных случаях молекулярная структура – результат химической реакции, а надмолекулярная структура – результат более слабого и преимущественно обратимого взаимодействия компонентов с последующей необратимой фиксацией их расположения путем образова-

ния химических связей. При одновременном влиянии одних и тех же факторов (например, растворимость, pH среды) на оба структурных уровня, отдельный анализ их влияния на молекулярную и надмолекулярную структуру существенно упрощает получение согласованной картины. В достаточно общем случае направленное регулирование химического и фазового состава и текстуры катализатора – это две *разных* задачи, которые управляются разными законами и требуют разных средств как воздействия так и контроля.

Рассмотрен ряд типовых физико-химических механизмов формирования текстуры катализаторов и носителей как систем сложения первичных частиц, как систем вычитания, образующихся при удалении части компонентов, и систем роста, формирующихся по специфическим механизмам сочленения первичных низкомолекулярных групп. Представлены типовые соотношения, определяющие взаимосвязь текстурных характеристик таких систем.

Рассмотрены особенности адсорбционных и ртутно-порометрических измерений и их интерпретации для оценки ряда текстурных характеристик.

В заключение обсуждены перспективы создания фундаментальных основ формирования и базирующихся на них “дорожных карт” синтеза материалов с заданными свойствами.



ANALYSIS OF POROUS STRUCTURE OF SOFT MATERIALS

Sergey V. Mikhalovsky^a, Irina Savina^a, Vlad Gun'ko^b

^a*University of Brighton, Lewes Road, Brighton, BN2 4GJ, UK*

^b*O.O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, Kiev, Ukraine*

Due to their high water content, biocompatibility and rubbery nature, similar to that of natural tissues, hydrogels have been used in numerous biomedical and pharmaceutical applications over the past 40 years as materials for drug delivery, in bioreactors, as cell separation matrices and materials for tissue engineering. In many applications the overall porosity, pore size, pore size distribution and interconnectivity of the pores in hydrogels have to be tailored to meet the requirements of a particular application. Such structural optimisation can only be carried out if the hydrogels are suitably characterised.

However, characterisation of soft materials such as hydrogels is difficult due to their pliability and high water content. The ability of hydrogels to hold large amounts of water, which maintains their integrity, represents the most formidable problem for gel analysis and characterisation. Techniques commonly used for porosity characterisation such as mercury porosimetry, gas pycnometry and conventional scanning electron microscopy can only be used with dry materials. However the drying of hydrogels can significantly alter their pore structure resulting in shrinking, deformation, pore closure or collapse of the entire pore network. Thus techniques capable of studying hydrogels in their hydrated state offer important insight into their pore structure.

The number of techniques available for studying hydrogels in their hydrated state are limited. The structure of swollen hydrogels can be visualised by environmental SEM (ESEM), cryo-SEM, light and fluorescent microscopy. However these techniques have their limitations. In ESEM hydrogels are studied during their dehydration with the water being evacuated from

the chamber at reduced pressure and high relative humidity. In cryo-SEM the water is sublimed away from the snap-frozen specimen under vacuum below ambient temperature. The series of images obtained during these processes are used to examine the hydrogel structure.. As the hydrogel structure degrades during the dehydration process, the micrographs obtained may not represent the original structure of the fully hydrated gel.

Light microscopy and fluorescent microscopy allow direct examination of hydrogels in their hydrated state. These techniques generate images of the whole specimen, which are comprised of both in-focus and out-of-focus information points resulting in blurred, poor contrast images. The image quality is dependent on sample thickness, and to obtain high quality images, thinly sectioned samples need to be prepared. By taking 2-D images of a series of thin slices in the x-y plane, a 3-D model can be re-constructed and the interconnectivity of pores assessed. However, the preparation and processing of such samples makes this technique time consuming and expensive and the reconstruction of a 3-D model from a series of individual images is a complex task. Moreover, mechanical sectioning may lead to destruction or deformation of the hydrogel structure resulting in image and data quantification artefacts.

Imaging techniques, such as magnetic resonance imaging, multiphoton microscopy, and two-photon fluorescence microscopy have recently attracted the attention of researchers, as these techniques allow optical sectioning of the sample and thus can be used for non-destructive image analysis of the whole sample. The quantitative analysis of the poly(N-isopropyl-acrylamide) gel macropore size distribution and wall thickness and their modification with temperature has been recently carried out using two-photon fluorescence microscopy.

In this study we have explored the potential of confocal laser scanning microscopy (CLSM) for the analysis of hydrogel pore morphology and quantitative characterisation of their porosity. CLSM is a non-destructive method commonly used for the analysis of biological samples. Through the use of a pinhole aperture, light emerging from the layer above and below the plane of interest is effectively blocked, allowing only the detection of light from a thin slice that is centred on the focal plane (Fig or schematic?). This feature of CLSM, known as “optical sectioning”, makes it possible to scan a sample at various z-planes corresponding to different depths of the sample, and to reconstruct the 3-D region of the specimen. This CLSM feature is analogous to that of X-ray microcomputer tomography (micro-CT), in which X-rays are used to scan a sample in three dimensions to create cross-sectional 2-D images and reconstruct a complete 3-D structure of the sample. In this way, quantitative data on the porosity of the material along with information regarding interconnectivity of pores can be obtained. The advantage of CLSM over micro-CT is that the gels can be analysed in their native hydrated state without the need to dehydrate the sample.

CLSM and multi-photon microscopy (MPM) allow optical sectioning of the sample whilst eliminating the out of focus information originating from the focal plane below and above the optical slice of interest. In both techniques a point source of light is used for excitation and two-dimensional images are generated by scanning points across the focal plane of the specimen. 2-D images are subsequently processed by appropriate software to create a detailed three-dimensional image. A stack of such images could then be processed and analysed to obtain quantitative data.

The estimation of pore interconnectivity is another attractive feature that is available with CLSM image analysis using a 3-D object analysis plugin. The 3-D object analysis plugin finds 3-D structures in the model and counts their number. If the pore phase is accepted as the object for analysis, interconnected pores will be counted as one object. Thus the number of the objects indicates how many pores are interconnected and how many are not. In a specimen with all pores interconnected such an analysis should find only one object. To characterise the

pore interconnectivity the size of the selected area in one dimension should be at least 3-5 times larger than the pore size.

MPM microscopy is expected to provide both a better resolution and penetration depth (up to 300 μm) compared to CLSM. However MPM performance depends strongly on the nature of the material examined as the depth of penetration is affected by absorption and scattering of near infrared light by the sample.

The penetration depth could be increased using tools available for CLSM and MPM, such as increasing laser intensity or using a compensation effect, but this would result in the loss of information in the lateral areas and the images obtained could not be used for interconnectivity assessment.

The ability to study the porous structure of macroporous hydrogels in both hydrated and dried states with CLSM is particularly useful as it provides information on the changes in the hydrogel structure during and/or after drying.

Reference

Gun'ko VM, Mikhalovska LI, Savina IN, Shevchenko RV, James SL, Tomlins PE, Mikhalovsky SV. *Soft Matter*, 2010, **6**, 5351.



НАНОМАТЕРИАЛЫ ВОКРУГ НАС

Ведрягин А.А.^{а,б}, Мишаков И.В.^{а,б}

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
^бНовосибирский государственный технический университет

Наноматериалы и нанотехнологии все более интенсивно завоевывают современный мир. В настоящее время трудно себе представить какую-либо наукоемкую продукцию, будь то косметика, фармацевтические препараты, спортивный инвентарь, электронные устройства и т.д., производство которых обходится без использования наноматериалов. Очевиден также и всплеск количества научных исследований и разработок в этом направлении, особенно в последние 3-5 лет. Особый интерес, проявляемый исследователями и производителями из разных стран мира к этим материалам, обусловлен, прежде всего, их уникальными свойствами, которые проявляются именно в нанометровом диапазоне размеров частиц. Таким образом, наноматериалы представляют собой принципиально новый класс материалов, базирующийся на хорошо изученных массивных аналогах.

Методы синтеза наноматериалов условно можно разделить на две группы: физические и химические. В основе физических методов лежит процесс диспергирования массивного вещества путем воздействия на него физических факторов. В химических методах вещество исходно формируется в виде нанометровых частиц. В зависимости от требуемых характеристик конечного продукта цена материала может различаться на несколько порядков.

Из широкого спектра областей применения наноматериалов особенно следует выделить их роль в развитии адсорбционных и каталитических процессов. Большинство современных катализаторов и адсорбентов либо сами представляют собой наноструктурированные объекты, либо содержат в своем составе активные частицы соответ-

вующего размера. Причем, детальное исследование так называемого «размерного эффекта» позволяет разработчикам добиться существенного выигрыша в каталитической активности.

Другим важным аспектом, о котором нельзя не упомянуть, говоря о наноматериалах, является их возможная токсичность. Параллельно с развитием нанотехнологии в последние годы не менее интенсивно развивается и новое направление на стыке биологии и медицины и наук о материалах – нанотоксикология. Нанотоксикология исследует причины и взаимосвязь различных факторов воздействия наноматериалов на здоровье человека и окружающую среду.

В докладе будут более детально освещены методы синтеза наноразмерных материалов, особенности их строения и свойств, а также области применения и возможные риски и последствия от использования наноматериалов различной природы.



СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Мороз Э.М.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д. 5*

Одним из важных моментов аттестации материалов является установление фазового состава и структурных особенностей фаз, входящих в них. Наиболее распространенными для получения такой информации являются рентгенографические методы, основанные на анализе положений, профилей и интенсивностей брэгговских дифракционных пиков. Различные варианты полнопрофильного анализа (ППА), использующие анализ совокупности дифракционных пиков, а также изучение субструктурных характеристик гармоническим анализом профиля отдельных максимумов дают значительную информацию об усредненной и реальной структуре. Однако применение этих методов к исследованию структуры высоко дисперсных материалов зачастую затруднено из-за «бедности» дифракционных картин с сильно уширенными пиками вплоть до слияния их с фоном.

В последнее время интересы специалистов по структурному анализу стали сосредотачиваться вокруг методов, использующих не только данные по анализу брэгговских пиков, но и всей дифракционной картины. Ряд исследовательских групп в мире занимается разработкой новых подходов и программных продуктов для структурного анализа нанокристаллов, исходя из общих положений о рассеянии рентгеновских лучей на материалах, в том числе катализаторах [1-3]. В частности, в рамках кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей на новом уровне возрожден метод расчета рентгеновских дифракционных картин, техника которого основана на формуле Дебая (Debye Function Analysis – DFA) [4]. Метод DFA позволяет получить информацию об атомной структуре, форме и размере наночастиц, проверить гипотезы о наличии деформаций,

дефектов упаковки и других особенностях строения высокодисперсных и наноструктурированных систем.

Успешно для исследования локальной структуры наноматериалов также используется метод, который применяется для изучения рентгеноаморфных материалов: жидкостей, стекол, сплавов. Под локальной структурой понимают описание атомной структуры в малой области пространства (0,2-1 нм), при этом получают сведения о межатомных расстояниях (МА) и координационных числах (КЧ). Нужную структурную информацию о локальной структуре можно получить при использовании рентгенографического метода радиального распределения атомов (РРА) или радиального распределения электронной плотности (РРЭП). Название метода зависит от нормировки кривых интенсивности рассеяния рентгеновских лучей: при нормировке на количество атомов получают распределения пар атомов, на число электронов – распределение, учитывающее количество электронов в атомах. В зарубежной литературе метод имеет общее название метода распределения парных функций (atomic pair distribution function - PDF-method).

. Другой структурный метод - EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) [5], в основе которого лежит анализ не дифракционной картины, а тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения, также дает одномерное описание ближнего порядка – значения МА и КЧ в структуре. Важным преимуществом этого метода по сравнению с РРЭП является селективность, т.е. в нем рассматриваются расстояния различных атомов относительно выбранного, тогда как в методе РРЭП суммируются все расстояния заданной величины, независимо от принадлежности. Неселективность метода РРЭП по сравнению с методом EXAFS может быть восполнена проведением рентгенографических экспериментов с использованием аномального рассеяния рентгеновских лучей, например, на станции синхротронного излучения. Важно, что в методе РРЭП, в отличие от EXAFS, получают информацию для нескольких координационных сфер в структуре. Это делает его успешным не только для определения локальной структуры, но и для установления фазового состава наноматериалов, состоящих из фаз с частицами менее 3 нм, которые обычно не выявляются при обычном фазовом анализе. Определение фазового состава основано на том, что независимо от величины ОКР в кривых РРЭП находится информация о межатомных расстояниях и координационных числах всех образований, входящих в объект исследования. Фазовый анализ проводится не по межплоскостным расстояниям, рассчитанным из дифракционных пиков, как это делается обычно в рентгенографии (метод РФА), а по совокупности МА и КЧ, характерных для каждой фазы.

Разработанный в Институте катализа сравнительный метод [6,7], основанный на сопоставлении модельных кривых РРЭП, рассчитанных для хорошо окристаллизованных структур, с экспериментальными кривыми, полученными для нанобъектов такого же состава, дает возможность установить различия в их локальной структуре. В докладе будут рассмотрены основные принципы современных структурных методов для исследования наноматериалов, проиллюстрированы возможности методов на примерах исследования катализаторов и носителей различного химического состава. Будет показана роль рентгенографических методов в установлении химического взаимодействия активного компонента с носителем и способа закрепления каталитически активных частиц на поверхности носителя. Будет продемонстрировано, как зафиксированные структурные дефекты влияют на функциональные характеристики катализаторов.

Литература:

- [1] S.J.L. Billinge, Z.Kristallogr. 2007, Suppl. **26**, 17.
- [2] P. Scardi, M. Leoni, Y. Dong, Newsletter 2000, **24**, 23.
- [3] D. Bazin, L.Guczi., J. Lynch, Applied Catalysis A: General 2002, **226**, 87

- [4] Z. Kaszukur, B. Mierzwa, J. Pielaszek, Appl. Cryst. 2005, **38**, 266
 [5] И. Б. Боровский, Р. В. Ведринский, В. Л. Крайзман, Усп. физ. Наук. 1986, **149**, 275
 [6] Э.М. Мороз, Усп. Химии 2011, **80**, 315
 [7] Э.М. Мороз, Д.А. Зюзин, К.И. Шефер, Журн. Структур. Химии 2007, **48**, 269



ГОМОГЕННЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ТОНКОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Паї З.П.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5.
Факс: (383)326 95 67; E-mail: zpai@catalysis.ru

Большинство существующих производств тонкого органического синтеза, как правило, являются многостадийными процессами, дающими большое количество отходов - сырьевой индекс превышает 2 (на 1 кг продукта / 2 кг сырья). Для отдельных отраслей значения Е-фактора приведены в таблице 1.

Таблица 1

Отрасль	Тоннаж <i>т/год</i>	Е-фактор <i>кг отходов /кг продукта</i>
Основная химия	104-106	< 1-5
Тонкая химия	102-104	5 - >50
Фармацевтика	10-103	25 ->100

Экономия сырья, энергии, человеческих ресурсов позволяет обеспечить применение для этих целей метода межфазного катализа (МФК) в двухфазных жидкофазных системах [1]. Последние достижения в области МФК, связаны с разработкой бифункциональных систем, обладающих свойствами металлокомплексных и межфазных катализаторов.

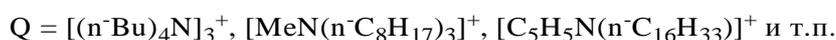
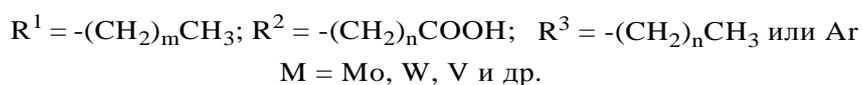
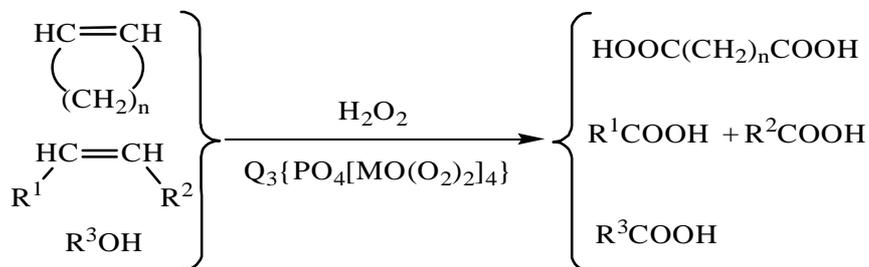
Создание большого круга гомогенных катализаторов на основе пероксополиоксо-металлатов [2], применяемых в сочетании с катализаторами межфазного переноса – четвертичными аммониевыми солями, позволяет разрабатывать новые эффективные подходы к синтезу ряда практически важных алифатических и ароматических эпокси-дов, монокарбоновых (RCOOH) и дикарбоновых (HOOC(CH₂)_nCOOH) кислот путем прямого окисления пероксидом водорода различных органических субстратов.

В работе представлены результаты комплексных исследований (EXAFS, КР и ИК-спектроскопии) по установлению структурных характеристик пероксополиоксо-комплексов вольфрама, образующихся при взаимодействии водных растворов фосфорно-вольфрамовой гетерополикислоты и пероксида водорода. На примере синтеза комплекса состава [Buⁿ₄N]₃{PO₄[WO(O₂)₂]₄} было показано, что после его выделения в растворе остается двухъядерный анион – [W₂O₃(O₂)₄(H₂O)₂]²⁻[3].

Синтезированные катализаторы Q₃{PO₄[WO(O₂)₂]₄}, где Q – четвертичный аммониевый катион показали высокую активность в реакциях окисления пероксидом водо-

рода различных органических субстратов: циклоолефинов, спиртов, бициклических кетонов, ненасыщенных жирных кислот, терпенов, кумаринов.

Реакции осуществляются в двухфазных системах (органическая фаза - водная фаза) при этом окисление субстратов с образованием моно- и дикарбоновых кислот может протекать без применения органических растворителей.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект, № 12-03-00173-а) и Отделения химии и наук о материалах РАН (проект № 5.7.3.).

Литература

1. Юфит С.С. Механизм межфазного катализа. М.: Наука, 1984, 264 с.
2. Venturello C., Ricci M., *J. Org. Chem.*, 1986, **51**, №9, P. 1599; b) Noyori R., Aoki M., and Sato K. // *Chem. Commun.* 2003. №16. P. 1977; c) Пай З.П., Толстикова А.Г., Бердникова П.В. и др., *Изв. АН. Сер. хим.*, 2005, № 8, С. 1794 [*Russ. Chem. Bull.*, 2005, **54**, №9, P. 1794]
3. Z.P. Pai, D.I. Kochubey, P.V. Berdnikova, V.V. Kanazhevskiy, I.Yu. Prikhod'ko, Y.A. Chesalov, *J. Mol. Catal. A: Chemical*: Vol. **332**, №. 1-2, 2010, P. 122–127.



ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ МАСЕЛ И ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Романенко А.В.

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

Жиры и растительные масла широко используются для производства продукции технического назначения – лаков, красок, мыла, косметических средств, лекарственных препаратов и т.д. Основная же их доля, до 70 %, используется для потребления в пищу в индивидуальном виде или в составе таких продуктов, как шоколад, майонез, консервы и др. Продукты каталитического гидрирования масел, так называемые саломасы, используют в производстве маргарина и кулинарных жиров.

В промышленности каталитическое гидрирование растительных масел и жиров было реализовано более 100 лет назад. За эти годы основные катализаторы, активные в гидрогенизации ненасыщенных С-С связей жирных кислот, прошли практическую проверку в этом процессе. При этом следует отметить, что, несмотря на большое разнообразие таких катализаторов, в настоящее время в масложировой промышленности в качестве катализаторов гидрирования используют системы на основе никеля.

К принципиальным недостаткам никелевых катализаторов относят возможность загрязнения пищевых продуктов токсичными соединениями никеля и повышенное содержание в получаемых жирах потенциально опасных для здоровья человека *транс*-изомеров жирных кислот. Кроме того, при утилизации никелевых катализаторов возникают существенные экологические и технологические проблемы. В связи с этим, в последние годы проводятся исследования, направленные на поиск новых, эффективных, и в то же время безопасных в использовании катализаторов гидрирования растительных масел.

Целью настоящего доклада является анализ достижений в области разработки перспективных катализаторов гидрогенизации растительных масел и отходов масложировой промышленности, обеспечивающих целенаправленное получение продуктов с заранее заданными свойствами.

В докладе будут рассмотрены особенности процессов каталитического гидрирования масел и дана информация по катализаторам гидрирования. Будут приведены результаты исследований, выполненных в Институте катализа СО РАН, по разработке гранулированных катализаторов Pd/C для производства стеарина из растительных масел и дистиллированных жирных кислот. Отдельная часть доклада посвящена разработке порошковых палладиевых катализаторов, предназначенных для получения пищевых саломасов. Будет представлен сравнительный анализ коммерческих образцов с нанесенными на углеродные носители и неорганические оксиды катализаторами, разрабатываемыми в ИК СО РАН. В заключительной части затрагиваются вопросы, связанные с пищевой ценностью продуктов, получаемых каталитическим гидрированием жиров и масел.



**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ДИЗАЙНА
СТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
ТРАНСФОРМАЦИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ
ТОПЛИВ/БИОТОПЛИВ В СИНТЕЗ-ГАЗ И ВОДОРОД**

Садыков В.А.

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

Дизайн катализаторов, способных эффективно осуществлять процессы трансформации природного/попутного газа и биотоплив в синтез-газ и водород в области температур 500-600°C без зауглероживания, является важной, требующей решения проблемой для водородной энергетики, включая внутреннюю конверсию топлив в анодах твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), а также для процессов получения синтетических жидких топлив [1, 2]. Перспективные подходы состоят в синтезе нанокompозитов,

включающих компоненты, способные эффективно активировать С-Н и С-С связь в молекулах топлива (Ni, металлы платиновой группы, их сплавы) и оксидные компоненты, способствующие активации молекул воды и транспортирующие гидроксильные (гидроксокарбонатные) /кислородные формы к частицами метала, где происходит их взаимодействие с С-Н-О формами активированных молекул топлив с образованием СО и Н₂.

Специфика функциональных характеристик нанокompозитных материалов в значительной мере определяется межфазными/нанодоменными границами, которые могут служить каналами быстрого транспорта кислорода и обеспечивать возникновение на поверхности специфических центров активации реагентов и стабилизации/трансформации промежуточных веществ. Химический состав и локальная структура таких границ, контролирующие их свойства, определяются как природой сосуществующих фаз, так и степенью их взаимодействия (эпитаксия, перераспределение компонентов между фазами), зависящей от размеров нанодоменов, их разупорядочения и метода приготовления. Решение проблемы теплопереноса в энергонапряженных процессах паровой/смешанной конверсии также требует использования теплопроводных носителей.

В данной лекции обобщены результаты многолетних систематических исследований по дизайну нанокompозитных материалов на основе сложных оксидов со структурами перовскита (смешанные манганиты-хромиты и ферриты –никелаты редкоземельных элементов) и флюорита (допированные церий-циркониевые твердые растворы), промотированных металлами платиновой группы и/или никелем [3, 4]. Рассмотрены следующие фундаментальные проблемы:

1. Влияние состава и метода приготовления нанокompозитных активных компонентов на размеры доменов/кластеров отдельных фаз и однородность их пространственного распределения;
2. Эффекты взаимодействия между доменами разных фаз на состав/структуру межфазных/нанодоменных границ (стыковка решеток, гетероэпитаксия, перераспределение элементов между доменами, образование поверхностных слоев измененного состава и структуры; декорирование частиц одной фазы фрагментами другой);
3. Влияние протяженности и состава доменных/межфазных границ на подвижность кислорода, эффективность активации реагентов/трансформации интермедиатов и каталитические свойства;
4. Специфика механизма и кинетики реакций трансформации топлив в синтез-газ на нанокompозитных катализаторах с высокой подвижностью кислорода;
5. Взаимосвязь изменения состава, микроструктуры и функциональных характеристик нанокompозитных материалов в результате воздействия реакционной среды.

Оптимизированные нанокompозитные материалы –наночастицы сплавов никеля с металлами платиновой группы (Pt, Ru) на флюоритоподобных и перовскитоподобных носителях показали высокую и стабильную активность в паровой/смешанной конверсии метана, этанола, ацетона в синтез-газ в области температур 500- 600⁰С с полным подавлением зауглероживания.

Разработаны и оптимизированы процедуры нанесения нанокompозитных материалов на блочные теплопроводные носители на основе фольги и сеток из фехрала и деформационно упрочненного Ni-Al пеносплава. Испытание структурированных катализаторов данного типа в процессах паровой/автотермической конверсии топлив в реальных смесях в пилотных реакторах, а также в твердооксидных топливных элементах показало их высокую активность и стабильность к зауглероживанию и отсутствие влияния процессов тепло- и массопереноса.

Использование методов математического моделирования позволило описать процессы трансформации топлив в синтез-газ в пилотных реакторах на структурированных катализаторах как в стационарных, так и пусковых режимах с учетом процессов тепло- и массопереноса, что позволяет провести необходимое масштабирование реакторов до промышленного уровня.

Работа выполнена при финансовой поддержке... международных (INTAS, ISTC 2529, 3234, NATO SFR 980878, ОСМОЛ, SOFC 600) и российских (Интеграционный проект СО РАН – НАН Беларуси 8, проект Президиума РАН 50) проектов.

Литература

1. D.A. Bulushev, J.R.H. Ross, *Catal. Today* 2011, **171**, 1.
2. S. Primdahl, M. Mogensen, *Solid State Ionics* 2002, **152–153**, 597.
3. V. Sadykov, L. Bobrova, S. Pavlova, V. Simagina, L. Makarshin, V. Parmon, J. R. H. Ross, C. Mirodatos, A. C. Van Veen, A. P. Khristolyubov, in Book „*Syngas: Production Methods, Post Treatment and Economics*”, Editors: Adorjan Kurucz and Izsak Bencik, Nova Science Publishers, Inc., Hauppauge, NY, 2009, pp. 53-140.
4. V. Sadykov, N. Mezentseva, G. Alikina, R. Bunina, V. Pelipenko, A. Lukashevich, Z. Vostrikov, V. Rogov, T. Krieger, A. Ishchenko, V. Zaikovsky, L. Bobrova, J. Ross, O. Smorygo, A. Smirnova, B. Rietveld, F. van Berkel, in Book "*Nanocomposite Materials, Theory and Applications*", INTECH, Austria, Vienna, 2011, pp. 909-946.



КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ НИЗШИХ АЛКАНОВ: ДОСТИЖЕНИЯ, НОВЫЕ ВЫЗОВЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

М.Ю. Синев

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Низшие алканы (НА) являются главными и наиболее ценными компонентами природного и попутного нефтяного газов. Их вовлечение в производство основных продуктов химического и нефтехимического синтеза является стратегически важной задачей для экономики России. Потенциально наиболее перспективными являются процессы прямого превращения НА в ценные соединения, например, олефины, ароматические и кислород-содержащие соединения. Однако эти процессы являются одновременно и наиболее сложными с точки зрения практической реализации ввиду наличия термодинамических и кинетических ограничений на выход целевого продукта, а также из-за сложностей в их масштабировании.

В течение последних 30 лет после открытия реакции окислительной конденсации метана (ОКМ) сформировалось самостоятельное направление в области прикладного катализа - высокотемпературные окислительные процессы переработки низших алканов, к числу которых, помимо процесса ОКМ можно отнести реакции окислительного крекинга (пиролиза) и - с некоторыми оговорками - окислительного дегидрирования НА. Этой группе процессов свойственны общие феноменологические закономерности, которые являются отражением глубокой аналогии механизмов окислительных превращений НА, главной отличительной чертой которых является протекание указанных

процессов через образование и последовательные превращения свободных радикалов. С этим связаны как определенные сложности и ограничения, так и новые возможности в области создания каталитических систем и процессов переработки углеводородного сырья.

Наряду с достижениями, в последние годы появились и новые вызовы в области прикладной газохимии, главный из которых связан с началом промышленной разработки месторождений сланцевого газа. С одной стороны, вовлечение этого ресурса в практическую эксплуатацию в перспективе резко сужает рынок продажи "традиционного" природного газа (что создает определенные риски для Российской экономики), а с другой - ставит еще более остро задачи по разработке технологий переработки легких углеводородов, эффективных при относительно небольших объемах производства.

Анализируются перспективные схемы процесса переработки газового углеводородного сырья, их особенности, физико-химические основы и возможные варианты реализации.



СИНТЕЗ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

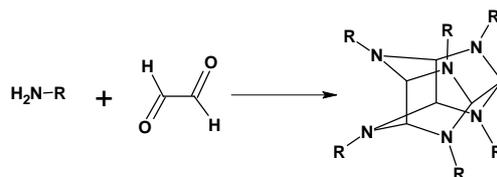
Сысолятин С. В.

*Институт проблем химико-энергетических технологий
Сибирского отделения Российской академии наук
659322, Алтайский край, г.Бийск, ул. Социалистическая, 1
e-mail: admin@ipcet.ru*

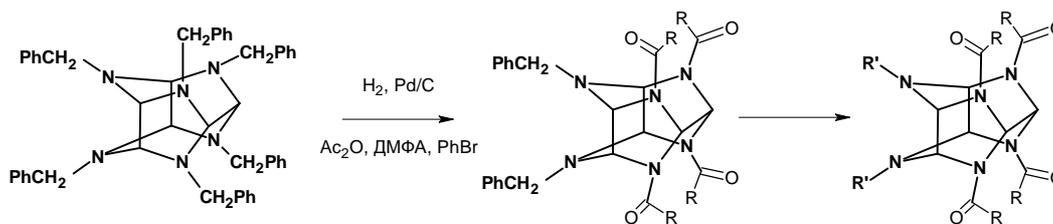
Синтез высокоэнергетических соединений является основой создания новых образцов специальной техники. Полициклические нитрамины по многим показателям существенно превышают обычные высокоэнергетические соединения, в особенности по плотности. Синтез таких соединений может заключаться в двух стратегиях. Первая – это синтез каркаса, его трансформация для введения экспозофорных групп, вторая – это постепенное наращивание структуры полициклического соединения [1]. Среди полициклических нитраминов наибольший интерес вызывают производные 2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло [5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}] додекана (гексаазаизовюрцитана) [2].

Полициклические амины представляют собой каркасные азотистые гетероциклы, что предполагает наличие у них биологически активных свойств. Исследования *in vivo* подтвердили их биологическую активность и выявили их низкую токсичность [3].

Производные гексаазаизовюрцитана получают конденсацией глиоксаля с первичными аминами.



Так например каскадная конденсация бензиламина с глиоксалем приводит к гексабензилгексаазаизовюрцитану с 80% выходом, который можно легко трансформировать в другие производные:



Рассмотрены методы получения и трансформации различных производных полициклических аминов.

Литература

1. Сысолятин С.В., Сакович Г.В., Сурмачев В.Н. Методы синтеза полициклических нитраминов // Успехи химии т.76, № 7, с.724-731, 2007.
2. Сысолятин С.В., Сакович Г.В., Калашников А. И. Гексаазаизовюрцитаны // Сборник научных трудов "Фундаментальные и прикладные проблемы технической химии", г. Бийск. – 2011. – с.68-95.
3. Толстикова Т.Г., Морозова Е.А., Сысолятин С.В., Жукова Ю.И., Калашников А.И., Сурмачев В.Н. Синтез и биологическая активность производных 2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло [5,5,0,0^{3,11}, 0^{5,9}]додекана //Химия уст. разв., т.18, №4, с.511-516, 2010.



ИССЛЕДОВАНИЕ БЫСТРОПРОТЕКАЮЩИХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ МЕТОДАМИ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ: ОТ МИЛЛИСЕКУНД К ФЕМТОСЕКУНДАМ

Б.П.Толочко

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, 630128,
ул.Кутателадзе, 18, tolochko@inp.nsk.su*

Основные преимущества синхротронного излучения (СИ) по сравнению с другими источниками: высокая яркость, короткая длина импульса излучения, управляемая временная структура, непрерывный спектр, поляризованное излучение. Именно длительность импульсов СИ и интервал между ними определяет временное разрешение методов. В ведущих центрах СИ длительность импульсов равна нескольким пикосекундам, а у рентгеновских лазеров на свободных электронах – около ста фемтосекунд.

В Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения на базе Института ядерной физики более 20-ти лет назад разработаны методы СИ с миллисекундным временным разрешением, что позволило исследовать быстропротекающие химические реакции, реализуемые во время горения (работа выполнена совместно с Институтом структурной макрокинетики РАН), в частности, во время самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), и высокоскоростного нагрева. На пучках СИ исследовался процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в механохимическом композите Ni/Al. Эта классическая для СВС система после механохимической обработки приобрела принципиально новые свойства: сменился меха-

низ реакции, снизился энергетический порог инициализации реакции, на порядок возросла скорость реакции.

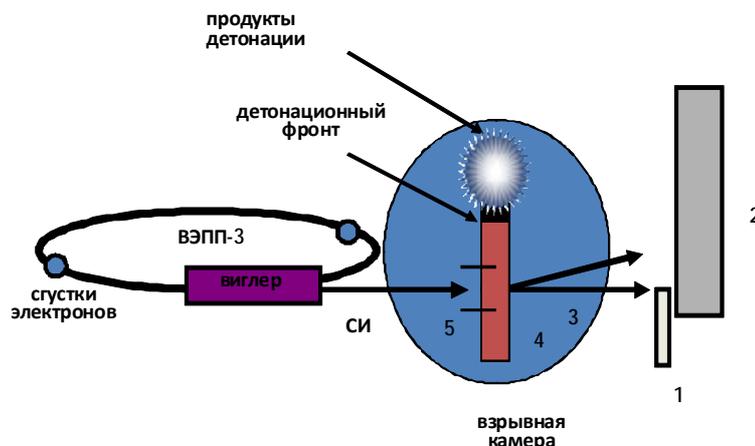


Рис. 1. Схема эксперимента исследования детонационных процессов: 1 – поглотитель прямого пучка, 2 – однокоординатный детектор DIMEX для регистрации малоуглового рентгеновского рассеяния, 3 – рассеянное образцом и прошедшее через образец излучение, 4 – взрывчатка, 5 – контактный датчик для запуска детектора DIMEX

В химическом реакторе, установленном на станции «Дифракционное кино», был реализован процесс термического разложения стеарата серебра, приводящий к образованию монодисперсных наночастиц серебра, размером 6 нс. Разброс по размеру не превышал 2 нм. Этот факт был зафиксирован в режиме «in situ» методом малоуглового рентгеновского рассеяния во время реакции. В реакторе были реализованы такие условия, чтобы образовавшиеся наночастицы стали формировать монокристалл. Послойный рост привел к образованию монокристалла из наночастиц (не атомов!), структура которого была исследована методом Лауэ.

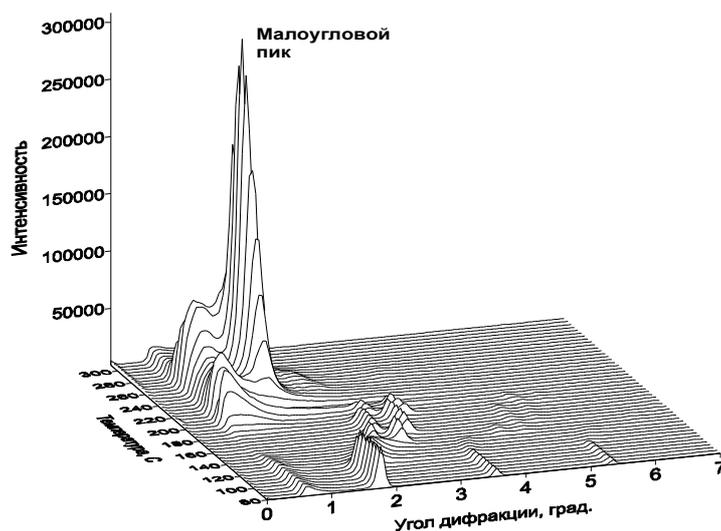


Рис.2. Дифрактограммы, полученные в процессе разложения стеарата серебра при различных температурах. Появление мало-углового диффузного рассеяния свидетельствует об образовании монодисперсных наночастиц серебра. Появление дифракционного пика свидетельствует о формировании упорядоченной структуры из наночастиц серебра – монокристалла из наночастиц.

Совсем недавно нам удалось выйти в наносекундный диапазон времен [1], что позволило приступить к исследованию детонационных (совместно с Институтом гидро-

динамики СО РАН) и ударноволновых процессов (совместно с Российским федеральным ядерным центром г. Снежинск). Такие мощные воздействия на вещество представляют самостоятельный интерес для исследования, а кроме того могут использоваться для инициирования быстрых химических реакций в твердом теле, т.к. ударноволновое воздействие может привести к мгновенному повышению температуры вещества до 10000°C т.к. обжатие происходит адиабатически. В частности, такие процессы реализуются во время механохимической обработки, и наши эксперименты моделируют процесс элементарного акта механохимии – удар шара о вещество.

Используя разработанный метод скоростного малоуглового рентгеновского рассеяния (временное разрешение 125 нс, экспозиция 1 нс), нами впервые получена информация о ударноволновом синтезе детонационных наноалмазов: о кинетике зарождения алмазов и динамике их роста. Обнаружено, что алмазы образуются не сразу за фронтом детонации, как считалось раньше, а в области разгрузки, на расстоянии сравнимом с диаметром взрывчатки [2]. Этот результат уже вошел в учебники по взрыву [3]. Этим же методом исследована кинетика образования наночастиц металлов (серебро, висмут, свинец и др.) при ударноволновом разложении их карбоксилатов.

Исследования быстропротекающих процессов дополняются исследованиями на других станциях синхротронного излучения: 1) рентгеновского малоуглового рассеяния; 2) EXAFS спектроскопии; 3) дифрактометрии с высоким разрешением; 4) LIGA технологий; 5) рентгенофлуоресцентного анализа; 6) дифракционное кино.

Наша задача на ближайшее будущее – реализация методов исследования химических реакций с фемтосекундным временным разрешением на рентгеновских лазерах, решение которой без активного участия молодежи СО РАН невозможно.

Литература

1. <http://ssrc.inp.nsk.su/CKP/stations/passport/0b/>
2. Titov V.M., Tolochko B.P., et al. *Diamond and related materials*, 2007, **16**, 2009-2013.
3. В.В. Даниленко. *Взрыв: физика, техника, технология*. Машиностроение, 2010, С. 784.



ОДНО- И ДВУМЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР В ИСЛЕДОВАНИИ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Тоукач Ф.В.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
119991 Москва, Ленинский пр-т 47, email phyl@toukach.ru

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) – один из наиболее востребованных методов для исследования строения соединений с неизвестной первичной структурой. Как показало множество Всероссийских школ-конференций по органической и биоорганической химии, многие исследователи, студенты и аспиранты не владеют информацией о возможностях спектроскопии ЯМР и не могут интерпретировать экспериментальные данные, предоставляемые им спектральными сервисами научных учреждений. Предлагаемый образовательный обзор направлен на восполнение этого пробела.

Лекция посвящена современным методам спектроскопии ЯМР в применении к установлению строения природных полимерных соединений, обладающих регулярной структурой и построенных из остатков (моносахаридов, аминокислот, полиолов, остатков неорганических кислот и др.). Дается обзор по наиболее распространенным методам одномерного и двумерного ЯМР (COSY, TOCSY, ROESY, HSQC, HMBC и др. на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{31}P), с особым упором на интерпретацию спектров и визуализацию процесса их отнесения. Возможности спектроскопии ЯМР рассматриваются на примере полного установления строения иммуноспецифического бактериального гликополимера *Edwardsiella* 1153. Слушатели получают информацию о том, как сопоставляя спектры можно идентифицировать мономерный состав, аномерные и абсолютные конфигурации остатков, позиции образования связей, последовательность остатков, химические модификации остатков и их стехиометрию, конформацию молекулы. Дается краткий обзор по существующим для этой цели программам и базам данных.



НАНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ МЕТОДОМ МУРР

Тузиков Ф.В., Ларичев Ю.В.

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

Метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) (Small-angle X-ray scattering (SAXS)) относится к методам рентгеноструктурного анализа диффузного типа, поскольку регистрация центральной части дифракционной картины («малоуглового рассеяния») от образцов представляет собой самостоятельный метод исследования их внутренней структуры. Этот метод, основанный на взаимодействии рентгеновского излучения с электронами наночастиц изучаемого вещества образца, может использоваться для исследования как упорядоченных, так и неупорядоченных образцов веществ и современных материалов [1, 2]. В отличие от других недифракционных аналитических методов МУРР дает прямую информацию о структуре и взаимном распределении рассеивающих частиц в просвечиваемом слое образца. Наночастицы самых различных типов образцов (порошков, пленок, растворов, гелей и золь), как объекты исследований, обладают размерами, полностью соответствующими нанометровому диапазону (1÷200 нм), и поэтому могут успешно анализироваться методом МУРР. Этим методом можно исследовать вещества с самой разнообразной внутренней структурой: поли- и монокристаллы, сплавы металлов, поверхностные слои в полупроводниках, аморфные тела, жидкости, золи неорганических веществ, растворы и гели синтетических полимеров и биологических макромолекул [1-3]. При анализе систем идентичных частиц одинаковой формы и размеров (монодисперсные системы) из данных рассеяния без привлечения априорной информации удается определять значения целого ряда интегральных параметров (инвариантов), т.е. характеристик частиц, которые могут быть в явном виде выражены через интенсивности МУРР (радиусов инерции, объема, площади поверхности, корреляционной длины). При анализе систем неидентичных частиц (полидисперсные системы) по степени спада рентгенограмм МУРР удается определять типы форм рассеивающих частиц (неоднородностей электронной плотности). Причем

метод МУРР представляет собой универсальный метод характеристики полидисперсности образцов, поскольку при этом не важна физико-химическая природа частиц, а достаточно лишь, чтобы они имели отличную от окружения рассеивающую электронную плотность. Наиболее успешно метод МУРР применяется к следующим классам объектов [1, 2]:

- Биологически активные и полимерные соединения. С помощью малоуглового рассеяния изучается дисперсный состав и строение биологических макромолекул и их комплексов (белков, нуклеиновых кислот, вирусов, мембран и др.). При этом удается исследовать строение наночастиц непосредственно в водно-солевых растворах, т. е. в условиях, приближенных к условиям их функционирования, а иногда изучать и молекулярные механизмы равновесных взаимодействий наночастиц в жидких и твердых смесях в химических и биохимических процессах с определением их термодинамических характеристик, в том числе, в условиях *in situ*.
- *Поликристаллические и пористые вещества, порошки*. Малоугловое рентгеновское рассеяние позволяет определять различные характеристики дисперсной структуры твердых тел: формы и размеры наночастиц в порошках; пор в пористых веществах; кристаллитов в поликристаллах; дефекты в металлах. Кроме дисперсных характеристик и распределений наночастиц по размерам из данных МУРР определяются такие важные параметры, как удельная поверхность и фрактальность исследуемых образцов.
- *Гомогенные и гетерогенные катализаторы*. Метод МУРР эффективно применяется для прямого анализа и исследования структуры и дисперсного состава компонентов катализаторов (каталитически активных молекулярных комплексов, металлических наночастиц и матриц-носителей), являющихся функциональными веществами и материалами.

Таким образом, с помощью метода малоугловой дифрактометрии удастся определять самые разнообразные характеристики дисперсных систем и в принципе с его помощью можно проводить наноструктурный анализ любых систем, в которых характерные размеры неоднородностей электронной плотности находятся в диапазоне $1\div 200$ нм.

Литература

1. Бекренев А. Н., Терминасов Ю. С. Рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами. Основы теории и эксперимента. Куйбышев: Изд-во КПТИ, 1979.
2. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М., Наука. 1986. 279с.
3. Малоугловая рентгеновская дифрактометрия: учебно-методическое пособие к лаб. практикуму "Наноструктурный анализ веществ и материалов" / Ф.В. Тузиков [и др.]; Новосиб. гос. ун-т, физ.фак., кафедра общей физики. - Новосибирск: Изд-во НГУ, 2009. - 48 с.: ил. - Библиогр.: с. 48.

Ключевые доклады

Углеродные и неорганические материалы



МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ МЕДИЦИНСКОГО И ВЕТЕРИНАРНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Пьянова Л.Г.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук,
Россия, г. Омск, ул. Нефтезаводская, д. 54; e-mail: medugli@ihpp.oscsbras.ru*

Наиболее перспективными методами сорбционной терапии являются гемосорбция, плазмасорбция (очистка крови, плазмы вне организма), энтеросорбция (детоксикация организма через желудочно-кишечный тракт) и вальнеросорбция (аппликационная медицина - выведение токсичных компонентов через раневую поверхность или очаг воспаления).

В сорбционной терапии широко используются углеродные, углерод-минеральные, специфические и иммуносорбенты.

Для сорбции токсических веществ различной молекулярной массы и природы особый интерес представляют углеродные сорбенты, отвечающие требованиям медицины.

Пористость углеродных сорбентов определяет их направление применения в сорбционной медицине. Так микропористые углеродные сорбенты применяют для удаления из биологических жидкостей токсических веществ низкой молекулярной массы (аммиак, креатинин, билирубин, мочева кислота и т.д.).

Развитая мезопористая структура углеродных сорбентов удовлетворяет большинству задач гемосорбции. При удалении токсических веществ углеродным сорбентом с гидрофобной поверхностью основным механизмом сорбции выступает физическая адсорбция, обусловленная действием дисперсионных сил. При этом эффективность адсорбции определяется соразмерностью молекул адсорбируемых веществ и пор (мезопоры) сорбента.

Известны два направления регулирования адсорбционных свойств сорбентов. Первое направление - геометрическая модификация их структуры, которое проводится путем изменения пористости поверхности. Недостатком этого пути является уменьшение прочности гранул сорбента.

Второе направление регулирования адсорбционных свойств сорбентов – функционализация поверхности сорбентов путем создания на ней химически связанных функциональных группировок, способных к сорбции патологических веществ различной природы.

В настоящее время актуальной задачей является создание селективных сорбентов с повышенной адсорбционной активностью по отношению к токсическим веществам белковой природы, накапливающимся при определенных заболеваниях (онкологические, иммунные, инфекционные и др.). Это достигается путем химического модифицирования углеродной поверхности органическими кислотами, ферментами, белками и др. Наибольший интерес для модифицирования углеродной поверхности представляют органические вещества, имеющие в своей структуре азот- и кислородсодержащие группы (карбокисильные, амидные, аминные и т.д.). Подобные группы имеются и в молекулах патологических белков. В качестве носителя для получения селективного сорбента перспективным материалом является углеродный гемосорбент, обладающий уникальными свойствами.

Разработанные методы химической функционализации поверхности углеродных сорбентов кислород- и азотсодержащими модификаторами позволяют получить широ-

кий спектр эффективных сорбционных материалов для медицины, избирательно поглощающих патологические соединения белковой природы (провоспалительные цитокины, вирусные частицы гепатитов, продукты вирусов и бактерий и т.д.).

Углеродные энтеросорбенты являются перспективными материалами (носителями) для модифицирования с целью разработки и получения лекарственных средств как для медицины, так и для ветеринарии.

Для ветеринарии наиболее перспективными представляют собой разработки углеродных энтеросорбентов комплексного действия, содержащие биологически активные вещества. Действие таких препаратов позволит проводить коррекцию различных патологий иммунной системы, обмена веществ желудочно-кишечного тракта, повысить естественную и специфическую резистентность организма, стимулировать рост и продуктивность животных и птиц.

В докладе будут представлены результаты исследований, связанных с разработкой модифицированных углеродных сорбентов медицинского и ветеринарного назначения.



ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ВИДЫ ДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Раздьяконова Г.И

*Федеральное государственное бюджетное Учреждение науки
Институт проблем переработки углеводородов
Сибирского отделения РАН, 644040, г. Омск, Нефтезаводская, 54*

Углерод в дисперсной форме (сажа, алмаз, графит, нанотрубки, фуллерены) является высокоценным сырьём для производства композиционных материалов с различными функциональными свойствами. Наиболее широко в производстве композиционных материалов используется углерод в форме специально синтезируемого тонкодисперсного углерода с торговым названием «технический углерод». Он составляет по весу одну треть шинных резин, используется в производстве масляных и полиграфических красок, окрашенных пластмасс, химических волокон и бумаги, строительных и дорожных композиций, кабельной продукции, углерод-углеродных конструкционных материалов, активных сорбентов, носителей катализаторов, химических источников тока и др.

Несомненно, что сфера использования технического углерода продолжает расширяться, что связано с развитием современной техники и технологий. Перспективным является использование технического углерода как наполнителя гидрогелей на основе водорастворимых полимеров, как носителя систем с функциональными свойствами (каталитических, ионообменных), как матриц нанокompозитных материалов и др.

Принцип получения технического углерода в турбулентных потоках основан на термоокислительном разложении жидкого углеводородного сырья в высокотемпературном потоке продуктов сгорания топливного газа с образованием технического углерода и газообразных продуктов реакции. Этот способ является наиболее вариabельным и позволяет получать практически все марки технического углерода.

Технический углерод относится к материалам. Он более чем на 95% состоит из атомов углерода. Их организация в частице технического углерода подобна организации в графите, но из-за малой протяженности полиароматических слоёв свойства технического углерода отличны от свойств графита. Прогресс в создании материалов на

основе дисперсного углерода (сажи) базируется на фундаментальных знаниях о физических, химических, оптических и геометрических свойствах этого продукта.

Влияние технического углерода на механические, химические и физические свойства резин обусловлено не только структурными особенностями технического углерода, но и химической природой его поверхности. Технический углерод является полифункциональным веществом, причем функциональные группы разного строения принадлежат одному и тому же ароматическому составу, который выступает в качестве своеобразного конденсатора электронов на молекулярном уровне, распределяя за счет индуктивного и мезомерного эффектов флуктуации электронной плоскости, возникающие, например, при ионизации кислотных функциональных групп, образовании водородных связей между соседними группами. Суммарным результатом таких мезомерных эффектов, частично нивелирующих силу ароматических кислот, является расширение диапазона кислотности групп каждого типа с незначительным наложением диапазонов друг на друга.

При изучении адгезии полимера и технического углерода значительное внимание исследователей уделено выяснению роли связи углерода с кислородом и водородом. Существует мнение, что для отдельных эластомеров, например, бутилового каучука, химическое взаимодействие наполнителя и эластомера за счет специальных добавок (промоторов) может в определенной степени увеличивать усиливающий эффект наполнителя. Это явление привело к развитию работ по изучению механизма взаимодействия поверхностных групп технического углерода с полимерными материалами.

Исходя из классических представлений о реакционной способности кислородсодержащих резин являются хинонные группы, которые способны выводить из вулканизующей системы радикалы ускорителя, снижая таким образом интенсивность взаимодействия между каучуком и серой.

Радиохимическим методом установлено, что хинонная группа способна отщеплять водород третичного углеродного атома макромолекулы эластомера, восстанавливаясь в фенольную форму. Эта реакция способствует поперечному сшиванию полимера.

Общепринятыми механизмами химических реакций функциональных групп поверхности технического углерода с макромолекулами каучуков являются радикальная полимеризация, инициируемая фенольными и хинонными функциональными группами, и катионная полимеризация особенно насыщенных эластомеров, инициируемая протогенными функциональными группами.

Исключительно важную роль как наполнитель композиционных материалов играет электропроводный технический углерод. В настоящее время большой интерес к электропроводящим резинам и пластикам обусловлен их расширяющимся применением в промышленной технике, строительстве, сельском хозяйстве и домашнем быту. В начале электропроводящие резины начали применять для предохранения от обледенения лопастей пропеллера и крыльев самолетов и решения некоторых проблем, связанных с высотными полетами; впоследствии из таких резин стали изготавливать различные покрытия для полов и изделия, способные отводить в землю заряды статического электричества. Такие резины получили название антистатических.

Электропроводящие резины выпускают как высокоэластичные, так и твердые (эбониты); изменяя их состав, можно получить резины, обладающие морозостойкими, трудновоспламеняемыми и другими свойствами. Основные этапы в развитии электропроводящих резин в мире определялись уровнем свойств и производства электропроводящего технического углерода. По физико-химическим свойствам электропроводные марки технического углерода несколько отличаются от обычных усиливающих типов технического углерода: они характеризуются высокими значениями полной удельной поверхности по БЭТ и/или структурности. Отличительной особенностью технологиче-

ского процесса получения электропроводного технического углерода, выпускаемого печным способом в мире, является наличие зоны термоокислительной обработки образовавшихся частиц, время контакта в которой может достигать нескольких секунд .

Обладая удельной энергоемкостью на уровне мировых аналогов, эти источники тока превосходят их по стабильности характеристик при изменениях температуры, влажности и условий конвекции воздуха . Электропроводный технический углерод востребован в изделиях для авиа- и ракетостроения, в качестве модификатора твердых ракетных топлив баллистического типа и сферических порохов . В настоящее время наблюдается тенденция по созданию новых видов рецептур порохов и расширяется интерес к техническому углероду с регулируемой наноструктурой в качестве веществ-добавок в составах смесевых порохов. В связи с этим выявлены свойства технического углерода, ответственные за скорость горения порохов, способность к ускоренному диспергированию частиц в воде и формированию на сажевом каркасе частиц катализатора горения. Оригинальность частицы электропроводного технического углерода состоит в её наноструктуре и морфологии первичных агрегатов. Частица электропроводного технического углерода содержит две фазы графитоподобного углерода (кристаллический и аморфный углерод), имеющих близкую кристаллографическую структуру, но значительно различающихся по электронной проводимости. Их соотношение определяет уровень проводимости электронов в частице. Другой особенностью электропроводного технического углерода является рыхлая пространственная упаковка наночастиц в первичном агрегате. Именно развитая пространственная ориентация агрегатов технического углерода обеспечивает, при смешении с полимерной матрицей, образование электропроводящей углеродной сетки из-за увеличенного числа контактов частиц наполнителя (технического углерода), и поэтому высокую электропроводность композитов.

Для регулирования соотношения фаз углерода в процессе синтеза проводят селективное выгорание наиболее реакционноспособного по отношению к окислителю углерода (аморфного) и формирование за счет этого требуемого соотношения фаз в наночастицах. Имея графитоподобную природу и развитую пространственную структуру, электропроводный технический углерод значительно (в 100 и более раз) превосходит выпускаемые марки технического углерода (ГОСТ 7885) по электропроводности, и имеют неоспоримое преимущество перед выпускаемыми в мире электропроводными наполнителями в особо ответственных композитах



НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГЕТЕРОАТОМАМИ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ.

Ю.В. Сурувкин

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,
644040, г.Омск, ул. Нефтезаводская, 54.
E-mail: suruv@ihcp.oscbras.ru*

За последние годы в мировой практике устойчиво растет интерес к наноразмерным углеродным материалам и композициям на их основе. Это обусловлено уникальностью физико-химических и физико-механических свойств композиционных материалов и постоянно расширяющимся диапазоном их применения. Особое место занимают композиты на основе пироуглеродной матрицы и различных нанодисперсных армирующих наполнителей.

Наибольший практический интерес среди композитов представляют гранулированные углерод-углеродные материалы, полученные на основе нанодисперсного глобулярного и пиролитического углеродов. Развитие работ по внедрению материалов подобного класса непрерывно выявляет новые требования к их функциональным свойствам и стимулирует дальнейшее развитие исследований в области их синтеза. В этой связи особый интерес представляет создание новых углерод-углеродных нанокompозитов, модифицированных гетероатомами или их соединениями, а также создание научных основ их конструирования и методов синтеза.

Введение гетероатомов или их соединений в структуру углерод-углеродного композиционного материала актуально по следующим направлениям: модификация их поверхности с целью дальнейшего использования в качестве носителя катализаторов при создании новых и улучшении существующих каталитических систем; создание специфических селективных сорбентов с повышенной сорбционной емкостью по отношению к различным органическим веществам и металлам; создание специфических пористых нанокompозитов для хранения химической и электрической энергии, а также повышение стойкости углеродного материала к воздействию агрессивных сред в экстремальных условиях эксплуатации.

Особенность многостадийной технологии получения гранулированного углерод-углеродного композита позволяет вводить модифицирующие добавки на любой из стадий их синтеза. При этом выбор стадии для введения модификатора представляет первоочередную задачу. Введение гетероатомов или их соединений возможно: непосредственно на стадии синтеза нанодисперсного глобулярного углерода; в шихту в виде нанодисперсных порошков или в составе связующего на стадии формирования прористой гранулы нанодисперсного углерода; а также на стадии формирования пироуглеродной матрицы из газовой фазы. Важным условием введения модифицирующих добавок на различных стадиях синтеза является равномерное распределение их по поверхности и, в конечном счете, по всему объему углерод-углеродного нанокompозита.

Одним из перспективных направлений при создании модифицированных нанокompозитов является синтез кремнийсодержащих углеродных материалов. В настоящей работе рассмотрены основные закономерности синтеза кремнийсодержащих углерод-углеродных нанокompозитов типа C/SiO₂ и C/SiO₂/C, а также их физико-химические свойства.

Целенаправленное введение диоксида кремния в структуру углеродного нанокompозита предполагает образование адсорбционных центров для закрепления молекул предшественников активных компонентов различных каталитических систем равномерно по всему объему пористых гранул носителя. При этом подбор предшественника диоксида кремния и условий синтеза позволяет регулировать количество, дисперсность и структуру активных центров на поверхности носителя. Кроме того, введение диоксида кремния дает возможность целенаправленно осуществлять химическое модифицирование поверхности кремний-углеродного нанокompозита, используя методы иммобилизации или поверхностной сборки.

В работе рассмотрены различные варианты синтеза. Обоснован выбор наиболее оптимальной стадии введения модифицирующей добавки. При этом установлено, что в зависимости от способа введения и природы предшественника диоксид кремния распределен либо равномерно по всему объему, либо только в приповерхностном слое гранулы.

Показано, что синтез модифицированных нанокompозитов с использованием полиорганосилоксанов в качестве предшественника диоксида кремния дает возможность наиболее эффективно решать задачи создания новых функциональных углеродных материалов как в виде пористых, так и в виде дисперсных систем типа C/SiO₂, C/SiO₂/C и SiO₂/C.

Постадийное исследование процесса синтеза модифицированных нанокompозитов на основе нанодисперсного углерода и полиорганосилоксанов выявило новый подход к получению гранулированного мезопористого диоксида кремния, как основы для создания новых структурноорганизованных наносистем.

Показана перспективность дальнейших исследований по созданию кремний-углеродных композитов, как в фундаментальном, так и в прикладном аспектах.



ОСОБЕННОСТИ ОСАЖДЕНИЯ ДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА ИЗ АЭРОЗОЛЬНЫХ ПОТОКОВ

Шопин В.М., Дмитриев К.

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

Производство дисперсного углерода является специфической отраслью промышленности, которая характеризуется получением больших объемов высокодисперсных аэрозолей, содержащих во взвешенном состоянии целевой продукт. Эффективное извлечение его из аэрозольных потоков представляет собой сложную техническую задачу, а её решение требует немалых материальных затрат.

В процессах и аппаратах, применяемых на предприятиях по производству технического углерода, перед выделением твёрдой фазы из аэрозольного потока предусмотрен целый ряд технологических приёмов подготовки высокодисперсного аэрозоля к осаждению и фильтрации, результатом которой является снижение температуры дисперсионной среды до 300°C.

Аутогезионное взаимодействие аэрозольных частиц в потоке обуславливает такое важное явление, как коагуляция аэрозолей, приводящая к образованию агрегатов. Все механизмы коагуляции аэрозоля: броуновская и кинематическая в реакторе, градиентная в воздухоподогревателе, кинематическая и турбулентная в газоохладителе и циклоне широко используются в промышленных нанотехнологиях получения дисперсного углерода высокоактивных марок.

Экспериментальными исследованиями установлены особенности осаждения аэрозоля дисперсного углерода в циклонах-концентраторах. Эффективность осаждения аэрозолей в них растёт:

- с ростом скорости входа аэрозольного потока в циклон-концентратор в диапазоне от 10 м/с до 18 м/с и уменьшением α в диапазоне 0,9-0,7 (α – отношение расхода аэрозоля к расходу очищенных газов);
- с ростом размера и кажущейся плотности сажевого агрегата;
- с уменьшением температуры и вязкости дисперсионной среды;
- с уменьшением радиуса циклона.

Обоснованы технические требования к стеклоткани для фильтрации аэрозолей в производстве технического углерода и организовано промышленное производство стеклоткани облегчённой структуры ТСФТ-4П-СФБМ.

В результате многолетних опытных работ создана технология производства рукавов из фильтровальных материалов для рукавных фильтров, широко используемых в производстве технического углерода.

Установлены оптимальные режимы работы стеклотканевых рукавных фильтров в системах с предварительным осаждением аэрозоля в циклоне – концентраторе.

При скорости фильтрации аэрозоля, равной 0,25-0,3 м/мин, регенерацию стеклотканевых рукавов следует проводить при скорости газов в расчёте на фильтрующую поверхность секции фильтра ~ 0,3 м/мин. Эта величина зависит от свойств дисперсного углерода и скорости фильтрации аэрозоля.

Регенерацию стеклоткани в секциях рукавного фильтра следует проводить через 15-17 мин. При этом за время регенерации – 20 сек обеспечивается удаление технического углерода из секции, а цикл фильтрации в 60 – 120 сек. создаёт условия для осаждения аэрозоля в слое агрегатов частиц углерода, защищающем стеклоткань и повышающем эффективность фильтрации аэрозоля.

Теоретически и экспериментально обоснована технология фильтрации в стеклотканевом рукавном фильтре с предварительной коагуляцией высококонцентрированного аэрозоля дисперсного углерода. Показано, что аэродинамическое сопротивление фильтра при этом ниже, чем в процессе с предварительным осаждением аэрозоля в циклоне – концентраторе. Указанная технология использована в установках получения высокодисперсных марок технического углерода общей мощностью более 100 тысяч тонн в год.

Разработаны конструкции серии рукавных фильтров с фильтрующей поверхностью от 250 м² до 10000 м² широко используемые для фильтрации аэрозолей в системах аспирации технологического оборудования, грануляции целевого продукта и выделения его из аэрозольных потоков после технологических реакторов.

По-прежнему актуальными являются исследования процесса осаждения высокодисперсного аэрозоля в слое пористых гранул в технологиях получения дисперсного углерода, в частности, электропроводных марок и заменителей канального технического углерода.

В результате экспериментальных исследований фильтрации аэрозолей дисперсного углерода в стационарном слое углеродных гранул установлены основные закономерности процесса:

- линейный рост аэродинамического сопротивления фильтрующего слоя от пылеёмкости и скорости фильтрации;

- показано, что эффективность осаждения аэрозоля зависит от скорости и времени фильтрации аэрозоля, а также размера осаждаемых аэрозольных частиц;

- изменения фракционного состава гранул технического углерода при фильтрации аэрозоля электропроводного технического углерода во времени не имеют принципиального характера. В процессе фильтрации аэрозоля состав «рабочих» фракций гранул фильтрующего слоя сохраняется и как бы воспроизводится.

- использование в фильтрующем слое углеродных гранул с фракционным составом 0,7 – 1,0 мм и насыпной плотностью не более 400 г/дм³ позволяет обеспечивать эффективную периодическую регенерацию слоя в режиме псевдооживления слоя очищенным газом.

Разработана и испытана в промышленных условиях производства канального технического углерода установка зернистого фильтра на 100-120 тысяч м³/ч с высокой эффективностью улавливания аэрозольных наноразмерных углеродных частиц.

Разработана и испытана в опытно-промышленных условиях производства электропроводного дисперсного углерода установка зернистого фильтра на 10-12 тысяч м³/ч с высокой эффективностью осаждения аэрозолей.

Разработка процесса фильтрации высокодисперсных аэрозолей в слое пористого углеродного материала и установка для его осуществления на X Московском Международном салоне инноваций и инвестиций в сентябре 2010 года награждена золотой медалью.

Аналитическая химия и физико-химические методы исследования



ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБЪЕКТОВ ПАТОГЕННОЙ БИОМИНЕРАЛИЗАЦИИ В ОРГАНИЗМЕ ЧЕЛОВЕКА

Бельская Л.В., Голованова О.А.

*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,
644077, г. Омск, Проспект Мира 55*

Влияние окружающей среды на живые организмы в настоящее время изучается очень активно в различных аспектах. Как показывают исследования последнего времени, состав различных биосубстратов отражает протекание ряда патологических процессов в организме человека. Особый интерес представляет изучение состава патогенных биоминеральных образований ротовой полости, таких как зубные и слюнные камни, а также биологических жидкостей, в частности, слюны человека. В данной работе рассматривается возможность использования физических методов для определения состава биологических образцов с целью выявления возможных патологических изменений в организме человека. Объектом исследования являлась коллекция зубных (115) и слюнных (13) камней и ротовой жидкости (250 образцов) жителей Омского региона.

Изучение фазового состава камней проводили с использованием методов РФА и ИК-спектроскопии. Дифрактограммы получены «методом порошка» на рентгеновском стационарном аппарате ДРОН-3. При проведении фазового анализа использовалось монохроматизированное медное ($\lambda=1.54178 \text{ \AA}$), кобальтовое ($\lambda=1.79021 \text{ \AA}$) и молибденовое излучения ($\lambda=0.71069 \text{ \AA}$). Рабочий режим: $U=35 \text{ кВ}$, $I=15 \text{ мА}$ для кобальтового и медного излучений; $U=38 \text{ кВ}$, $I=10 \text{ мА}$ для молибденового излучения, скорость вращения детектора $1^\circ/\text{мин}$, скорость движения диаграммной ленты 720 мм/ч , рабочая шкала самописца $1 \cdot 10^3$ импульсов/сек, юстировочные щели: 1 мм ; 0.25 мм . Из дифрактограмм определялись углы 2Θ брэгговских отражений и их относительная интенсивность. Чувствительность метода РФА для данных измерений составляла 3% . Идентификация органических и неорганических групп осуществлялась методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры образцов зубных и слюнных камней получены методом прессования таблеток с KBr под давлением 8000 кПа/см^2 , для откачки воздуха использовали вакуумный насос «Z-DSE». ИК-спектры были получены с помощью Фурье-спектрофотометра Spectrum One FT-IR (Perkin Elmer, Германия). Источником излучения в приборе является лазерная трубка, спектральный диапазон – от 4000 до 400 см^{-1} , скорость – 0.2 см/с . Идентификацию спектров и полуколичественный анализ проводили сопоставлением экспериментальных спектров со спектрами чистых компонентов и их смесей. Предел обнаружения составляет $10^{-9}\%$, погрешность определения – $2-5 \text{ отн.}\%$.

Термические исследования проводились на дериватографе фирмы Perkin Elmer SH Diamond - TG-DTA с программным обеспечением PYRIS 7.0; исследуемый температурный интервал составлял $25-1000 \text{ }^\circ\text{C}$; скорость нагревания – $5-20 \text{ }^\circ\text{C/мин}$; использовались пробы массой $25-30 \text{ мг}$; чувствительность измерения веса составляла 0.2 мкг (погрешность при определении убыли веса $\sim 0.1 \%$); чувствительность измерения термоэффектов (положения пика на ДТА) $0,06 \text{ мкВ}$. По полученным термогравиметрической (ТГ), дифференциально-термической (ДТГ) кривым определялись массовые изменения при нагревании; дифференциально-гравиметрическая кривая (ДГА) служила для характеристики наблюдаемых термических эффектов. Все результаты представлены в цифровой форме и статистически обработаны с помощью программного обеспечения Statistic Soft 2006.

Элементный состав зубных и слюнных камней был определен методом рентгеновской флуоресценции с использованием синхротронного излучения (накопитель ВЭПП-3). Эмиссионные спектры исследуемых проб возбуждались пучком поляризованного монохроматизированного излучения с энергией 25 кэВ. Образцы готовились прессованием порошка в таблетки весом 30 мг и диаметром 5 мм с поверхностной плотностью 0.15 г/см². Использовались два уровня энергии возбуждения: 22 кэВ для количественного определения Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pb, Th, U; 42 кэВ для количественного определения Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, La и Ce. Расчет содержания элементов проводился методом внешнего стандарта. Образцами сравнения служили стандарты горных пород: СТ-1а (трапп), СА-1 (алевролит), СГ-2 (гранит), СИ-1 (известняк), ВСР-32 (фосфорит). Нормировочные коэффициенты для расчета содержаний элементов, не аттестованных в указанных стандартах, были получены интерполяцией соответствующих величин для соседних групп элементов. Пределы обнаружения элементов при загрузке спектрометрического тракта с частотой 10 кГц и временем измерения 1000 секунд составляют $(0.1-2.0) \cdot 10^{-4}$, %. При количественном расчете использовался метод "внешнего стандарта". Погрешность определений элементов находилась в пределах 2-5 отн. %.

Элементный состав образцов ротовой жидкости определялся методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Измерения проводились на ИПС-спектрометре ОПТИМА 2000 DV (Perkin Elmer, Германия). Обработку результатов производилась с использованием программного обеспечения спектрометра. При количественном расчете использовался метод градуировочного графика.

Определение аминокислотного состава проведено методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на основе классического гидролиза по методу Мура и Штейна с последующим хроматографированием полученного гидролизата, предварительно прошедшего стадию дериватизации. Количественный расчет проводили по методу «внутреннего стандарта». Для проведения измерений использовали хроматограф жидкостный Series 200 (Perkin Elmer) с флуоресцентным детектором (диапазон длин волн возбуждения от 200 до 850 нм, диапазон длин волн эмиссии от 250 до 900 нм, точность установки длины волны ± 4 нм, относительное СКО выходного сигнала — не более 1.5%) и автодозатором. Хроматографический анализ проводят в следующих условиях: колонка - resosphere 3 x 3 C18 (33 x 4.6 мм, 3 мкм), подвижная фаза: метанол и 1.5% ТГФ в растворе ацетата натрия с концентрацией 50 ммоль/л (рН=5.9); скорость подвижной фазы – 2.5 мл/мин.

Использование предложенных физико-химических методов анализа позволяет получить комплексную информацию о составе различных биосубстратов, в том числе камней полости рта и ротовой жидкости, что может служить основой для выявления факторов, способствующих камнеобразованию, что решает важную социальную задачу профилактики и лечения соответствующих заболеваний полости рта.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (ГК № 16.740.11.0602).



ПРИМЕНЕНИЕ ИКС IN SITU ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

И.Г. Данилова

Институт катализа им Г.К. Борескова СО РАН

Метод Инфракрасной спектроскопии (ИКС) с использованием адсорбированных молекул является одним из наиболее широко используемых и эффективных методов охарактеризования химии поверхности и изучения механизмов реакций в условиях, наиболее близких к реализуемым в гетерогенном катализе. ИК-спектроскопические методики позволяют исследовать широкий круг твердых катализаторов (оксиды, соли, цеолиты, нитриды, металлокомплексы, нанесенные металлы, углеродные системы) в интервале температур (77 – 973 К) и давлений (0,01 тор – 20 атм.).

В силу того, что в колебательном спектре проявляются не только свойства молекулы как целого, но и находят свое отражение характерные особенности отдельных химических связей, данный метод позволяет получать наиболее полную информацию о возмущениях, испытываемых молекулой при контакте с поверхностью твердого тела, определять строение и свойства адсорбционных комплексов и поверхностных химических соединений. При одновременном изучении форм адсорбции и кинетики их превращений можно делать достоверные выводы о механизме каталитической реакции.

Одно из направлений ИКС *in situ* исследований состоит в изучении форм адсорбции реагирующих молекул и динамики их превращений в реакционных условиях в сочетании с анализом продуктов десорбции (хроматографическим, масс-спектрометрическим или ИК-спектроскопическим методами). Такой подход позволяет установить возможность образования продукта реакции из определенного поверхностного соединения, определить реакционные пути, разделить интермедиаты реакции и «тупиковые» формы адсорбции, не принимающие участия в каталитических процессах. В докладе будут рассмотрены методические аспекты и применение различных экспериментальных приемов, таких как методика моделирования реакций поверхностных интермедиатов и методика моделирования однородных поверхностных центров, на примере изучения реакций окисления метана в формальдегид на SiO_2 , изомеризации декана на H-формах цеолитов и низкотемпературного окисления СО без /и в присутствии воды на Pd/CeO_2 катализаторах.

Другое направление ИКС *in situ* исследований заключается в одновременном использовании молекулы-реагента каталитической реакции, как молекулы-теста. Такой подход позволяет проследить за модифицированием свойств поверхности катализатора в процессе каталитической реакции и установить, какие центры являются активными в образовании продуктов реакции. Возможности данной методики будут рассмотрены в докладе на примере использования молекулы СО для исследования динамики окислительно-восстановительных превращений активного компонента палладий-оксидных катализаторов в процессе реакции низкотемпературного окисления СО.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации" (контракт No. 14.740.11.0419).



ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРОЕНИЯ ИНТАКТНОЙ ЗУБНОЙ ЭМАЛИ ЛИЦ С РАЗЛИЧНОЙ РЕЗИСТЕНТНОСТЬЮ К КАРИЕСУ КОМПЛЕКСОМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Дроздов В. А.^{1,2}, Тренихин М. В.², Горбунова И. Л.³

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Омский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук,

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводов Сибирского отделения Российской академии наук,

³ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Омская государственная медицинская академия»

Кариес зубов до настоящего времени представляет собой важнейшую проблему современной стоматологии и требует привлечения специалистов из других междисциплинарных научных областей знаний.

Не вызывает сомнений тот факт, что в патогенезе кариеса огромную роль играет резистентность (устойчивость) зубной эмали, определяющая основные физико-химические и физиологические свойства интактных зубов – кислотоустойчивость, проницаемость, микротвердость, процессы обмена, минерализации и деминерализации и др. [1]. Известно, что резистентность эмали связана не только с химическим и фазовым составом, но и с особенностями ее морфологического и структурно-геометрического строения [1, 2]. Согласно общепринятому подходу [3], уровни резистентности (высокий, средний, низкий и очень низкий), т.е. мера устойчивости зубов к кариесу, различаются главным образом локализацией патологического процесса. Этот факт в существенной степени должен определяться особенностями строения интактной зубной эмали как на микрокристаллическом, так и на надмолекулярном уровнях, а также взаимосвязью между органической (белковой) матрицей и основным неорганическим веществом (гидроксиапатитом).

В данной работе проведено и систематизировано исследование состава, структуры, текстуры и морфологии эмали зубов лиц различного возраста, пола, разного этнического происхождения и т.д. методами: АЭС-ИСП, ААС, РФС, РФА, ИКС, ПЭМ и СЭМ с РСМА, термического анализа, адсорбционной и ртутной порометрии. Интерес к данной проблеме объясняется необходимостью установления физико-химических закономерностей между строением зуба и его физиологическими свойствами с целью разьяснения этиологических факторов и патогенетических механизмов стоматологических заболеваний, таких как кариес, а также для получения возможности прогнозирования этого распространенного заболевания.

Важно подчеркнуть, что для получения подробной информации о строении такого сложного биологического объекта альтернативы комплексному использованию инструментальных методов исследования не существует.

Литература:

1. Е.В. Боровский, В.К. Леонтьев *Биология полости рта*, Москва 1991, 304.
2. В.А. Дроздов, И.Л. Горбунова, В.Б. Недосеко *Стоматология* 2002, **4**, 4.
3. В.Б. Недосеко *Дисс. д-ра мед. наук*, Омск 1987, 541.



МАЛОУГЛОВАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ В КАТАЛИЗЕ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Ларичев Ю.В., Тузиков Ф.В.

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск,
просп. акад. Лаврентьева, 5, E-mail: ylarichev@gmail.com*

²*Новосибирский Государственный Университет
630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2*

Метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) применим для исследования дисперсных объектов в любом агрегатном состоянии (порошки, гели, золи, растворы) и позволяет определять большое количество структурных и морфологических параметров (форму частиц, распределение частиц по размерам, удельную поверхность, фрактальную размерность и др.). Несмотря на такие потенциально большие возможности, в каталитических исследованиях метод МУРР представлен более чем скромно, основные же достижения данного метода относятся к структурной биологии [1]. Отчасти это связано со сложностью обработки данных и неоднозначностью получаемой информации. Преодоление этих трудностей, привлечение внимания специалистов в области катализа к данному методу и увеличение применимости МУРР для решения каталитических задач и являются основными целями данного доклада.

В лекции будут представлены результаты исследования методом МУРР как для гетерогенных, так и для гомогенных катализаторов и функциональных материалов.

Как известно в случае наличия частиц с различной рассеивающей способностью (металл и носитель, например), рассеяние рентгеновских лучей будет наблюдаться для всех частиц и полученные данные будут содержать информацию о совокупности структурных характеристик всех компонентов в системе. Так например, для разделения сигналов от частиц нанесенного металла и носителя, существует как минимум 3 подхода: вычитание из суммарной дифрактограммы катализатора дифрактограммы от носителя, использование методик аномального рассеяния и применение контрастеров. В работе обсуждаются данные подходы, их преимущества и недостатки. Основное внимание в докладе будет уделено последнему подходу и обсуждению результатов полученных на его основе.

В результате проделанных исследований предлагается новый методический подход к изучению дисперсных систем состоящих из двух или более различных компонентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Гос. контракт № 02.740.11.0265, № 02.513.11.3203.), Президиума РАН (интегр. проект № 1 и проект № 27.17)., а также при поддержке Международного благотворительного научного фонда им. К.И. Замараева.

Литература:

1. Свергун Д.И., Э.В. Штыкова, В.В. Волков, Л.А. Фейгин, Рентгеновское малоугловое рассеяние, синхротронное излучение и структура био- и наносистем // Обзор // *Кристаллография* 2011, **56(5)**, 777.



ПРИЛОЖЕНИЯ МЕТОДА ЯМР ТОМОГРАФИИ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

Лысова А.А.^{а,б}, Фёдорова З.А.^б, Барский Д.А.^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт “Международный томографический центр” СО РАН, ул. Институтская 3А, Новосибирск, 630090

^бФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. ак. Лавреньева 5, Новосибирск, 630090

^сНовосибирский государственный университет, ул. Пирогова 25, Новосибирск, 630090
lysova@tomo.nsc.ru

Метод ЯМР томографии [1-3] давно и широко применяется в медицине для диагностики различных заболеваний. Значительную пользу использование данного метод может принести и в других областях науки, в частности, в катализе и в химической технологии, поскольку метод ЯМР томографии позволяет получать информацию с пространственным разрешением о распределении коэффициентов диффузии и дисперсии, скоростей течения потоков жидкости и газа, распределении жидкой фазы, реагентов, продуктов, температуры и многих других параметров в образце без введения каких-либо зондов и меток, то есть неразрушающим образом. В данной работе будут представлены примеры применения метода ЯМР томографии в гетерогенном катализе, в частности, для исследования процессов приготовления нанесенных гетерогенных катализаторов, поведения гранул катализатора в функционирующем каталитическом реакторе, дезактивации катализаторов и пр.

В работе будут показаны подходы, позволяющие с помощью метода ЯМР томографии изучать транспорт различных компонентов пропиточного раствора (предшественников активного компонента, промоторов и модификаторов) в гранулу носителя в ходе ее пропитки, а также устанавливать распределение активного компонента и примесей в гранулах катализатора в твердой фазе после сушки/восстановления пропитанных гранул. Будет показана возможность получения количественной информации о перераспределении активного компонента в грануле носителя в ходе ее пропитки предшественником активного компонента.

Будет также продемонстрирована возможность применения метода ЯМР томографии для изучения процессов, протекающих внутри функционирующего каталитического реактора, то есть в реальных реакционных условиях. Будет показана возможность получения двухмерных карт пространственного распределения жидкой фазы, реагента и продукта, а также температуры в неподвижном слое катализатора в условиях проведения гетерогенных каталитических реакций. Будет продемонстрировано, что протекание гетерогенной каталитической реакции с сильным экзотермическим эффектом (например, гидрирования непредельных углеводородов) в грануле/слое катализатора может приводить к осушению части каталитической гранулы/слоя и неоднородному распределению жидкой фазы в грануле/слое. Будет показана возможность получения с помощью метода ЯМР томографии количественной информации о распределении жидкой фазы внутри гранул катализатора и в межчастичном пространстве каталитического слоя, том числе в условиях протекания реакции.

Будет продемонстрирована разработанная нами методика ЯМР термометрии, позволяющая получать количественные карты пространственного распределения температуры в грануле и слое функционирующего гетерогенного катализатора. Методика основана на регистрации сигнала ЯМР ^{27}Al твердой фазы ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, носителя гетероген-

ного катализатора) и применена нами для получения количественной информации о распределении температур в слое гетерогенного катализатора в условиях проведения газофазной реакции с сильным экзотермическим эффектом.

В работе будут также представлены подходы, позволяющие исследовать процесс дезактивации нанесенных гетерогенных катализаторов вследствие их закоксуывания в процессе реакции.

Таким образом, в работе будет показано, что метод ЯМР томографии может быть успешно применен для всестороннего исследования всего жизненного цикла гетерогенного катализатора, начиная от процесса его получения путем нанесения предшественника активного компонента на пористый носитель и заканчивая процессом его дезактивации в ходе протекания гетерогенной каталитической реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы правительства РФ поддержки ведущих учёных (11.Г34.31.0045), РФФИ (11-03-93995-ИНИС_а), программы поддержки ведущих научных школ (НШ-2429.2012.3) и Совета по грантам Президента Российской Федерации (МК-2492.2011.3).

Литература

1. P.T. Callaghan, Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy, Clarendon Press, Oxford, 1995.
2. И.В. Коптюг, Р.З. Сагдеев, Современные физико-химические приложения ЯМР-томографии. Специфика метода и его применение для исследования объектов, содержащих жидкости // Успехи химии, 2002, 71, 7. С. 672-699.
3. И.В. Коптюг, Р.З. Сагдеев, Нетрадиционные приложения метода ЯМР-томографии для исследования процессов транспорта вещества // Успехи химии, 2003, 72, 2. С. 183-212.



СОВРЕМЕННЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ. MAPPING.

Саланов А.Н.

*Федеральное Государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения РАН,
г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева 5, 630090, Россия, salanov@catalysis.ru*

Растровая электронная микроскопия (РЭМ), позволяющая получать изображения и ряд других свойств микро- и нанообъектов с помощью сканирующего электронного зонда, широко применяется для исследования и измерения физических характеристик различных материалов [1]. Благодаря значительному прогрессу в развитии электронной микроскопии в современных растровых микроскопах широко варьируются параметры электронного зонда, что делает этот метод чрезвычайно гибким не только для исследования, но и для характеристики материалов. Так современные растровые микроскопы позволяют проводить достаточно точные измерения размеров объектов в интервале от

3-5 до $\sim 10^7$ нм. Для представления возможностей этого метода детально рассмотрены процессы взаимодействия электронов первичного пучка с твердым телом и механизмы генерации различных типов вторичных излучений – вторичных электронов, обратноотраженных электронов и характеристического рентгеновского излучения. Применение таких излучений позволяет проводить комплексный анализ различных характеристик материалов, таких как морфология, химический состав и структура. РЭМ легко интегрируется в единый инструмент с рентгеновским микроанализом (РМА), дифракцией обратноотраженных электронов (ДОЭ) и некоторыми др., что значительно расширяет возможности для анализа и характеристики микро – и наноматериалов. Применение РЭМ позволяет получать изображения поверхности материалов в интервале увеличений 10-1 000 000 крат с разрешением, достигающем менее 1 нм. РМА, используя спектры характеристического рентгеновского излучения, выполняет качественный и количественный химический анализ материалов. Качественный анализ включает идентификацию химических элементов от Be^4 до U^{92} . Количественный анализ позволяет определять количество химических элементов в материалах с точностью, достигающей $\pm 1-2\%$ при минимальном содержании элемента $\sim 0.1\%$ вес. ДОЭ генерирует дифракционные картины обратноотраженных электронов, которые характеризуют кристаллическую структуру материала. Комплексное применение этих методов позволяет значительно продвинуться как в исследовании свойств, так и в характеристике материалов, что, безусловно, является существенным вкладом в развитие материаловедения.

Для исследования сложных по составу и микроструктуре материалов применяется анализ карт распределения отдельных химических элементов по поверхности срезов (шлифов) образцов материалов [2]. Карты распределения элементов по поверхности срезов получают методом картирования (Mapping), в ходе накопления спектра характеристического рентгеновского излучения в каждой точке поверхности по мере сканирования электронного зонда по матрице точек, покрывающих поверхность исследуемого образца. Последующее выделение содержания химических элементов в каждой точке и преобразование этого содержания в интенсивность определенного цвета позволяет построить карту распределения этих элементов по поверхности среза материала. Распределение по поверхности интенсивностей определенного цвета демонстрирует характер расположения определенного химического элемента на поверхности образца материала. Однако на основании анализа отдельных карт распределения элементов практически невозможно установить химический состав фаз и их пространственное распределение по поверхности срезов. Для решения этих задач применяют процедуру смешивания карт элементов (цветов) и последующее наложение смешанных карт на микроскопическое изображение исследуемого участка поверхности образца. Наложение смешанных карт элементов на микроскопическое изображение позволяет сопоставить картину распределения элементов с микроструктурными особенностями образца. Для исследования строения керамометаллов (керметов), полученных на основе порошков металлов Co (~ 80 wt,%) и Al (~ 20 wt.%) были получены и проанализированы карты распределения Co , Al и O по поверхности срезов монолита образцов кермета [3]. Содержание кобальта выделялось зеленым цветом, алюминия – красным, кислорода – синим. Отдельные карты для Co , Al и O указывают на неоднородное распределение этих элементов по объему образца кермета, однако состав фаз из этих карт определить не удастся. Для определения состава фаз и их распределения по поверхности среза образца получали изображение кермета путем смешивания карт Co , Al и O и последующим наложением смешанной карты элементов на микроскопическое изображение среза кермета. Для смешивания цветов обычно применяют RGB (Red, Green, Blue) модель, в которой смешивание основных цветов R, G, B приводит к образованию новых оттенков. Так смешивание R и G дает желтый цвет, G и B – голубой, а B и R – пурпурный цвет. В ходе процедуры

смешивания карт элементов интенсивности соответствующих цветов в каждой точке поверхности для всех трех элементов складывались и полученное суммарное значение цвета наносилось на соответствующую точку микроскопического изображения. На изображении поверхности участка кермета, полученном в результате действия описанной процедуры смешивания и наложения цветов видны четко проявившиеся области с близкими цветовыми оттенками при этом, они совпадают с областями, выделенными на микроскопическом изображении этого участка. Цветовые оттенки соответствуют определенному химическому составу, а области, заполненные одинаковыми цветовыми оттенками, соответствуют фазам определенного химического состава. Области, представляющие собой ядра кермета, в основном окрашены в зеленый цвет, что свидетельствует о значительной доле металлического кобальта в составе ядер кермета. Кроме того в ядрах кермета наблюдаются вкрапления желтого цвета, указывающие на содержание фазы интерметаллида CoAl в составе ядер. Внешняя поверхность ядер покрыта оболочкой толщиной ~1 мкм, которая имеет фиолетовый оттенок. Этот оттенок указывает на химический состав оболочки, включающий оксидную фазу Al₂O₃. При сопоставлении микроскопического изображения и смешанной карты для Co, Al и O можно установить химический состав микроструктурных фрагментов, образующих ядра керметов. В основном ядра состоят из светлых полос, состоящих из металлического Co. Темные прослойки между слоями кобальта представляют собой фазу интерметаллида CoAl, а слой, покрывающий внешнюю поверхность ядер, состоит из оксидной фазы типа Al₂O₃. Область кермета, обозначенная материнской средой окрашена оттенками голубого цвета, что указывает на оксидную природу матрицы, окружающей металлические ядра кермета.

Литература

1. J. Goldstein. Scanning Electron Microscopy and x-Ray Microanalysis. Springer, 2007
2. D.S. Bright. Analytical Chemistry, 1991, V. 63, № 4, 243 A.
3. A. Andreev, A. Salanov, J. of Mat. Sci. and Eng. A2(2) (2012) 121-136



ВОЗМОЖНОСТИ СОВРЕМЕННОЙ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПРИ СИЛЬНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Тренихин М.В.¹⁾, Протасова О.В.¹⁾, Дроздов В.А.¹⁾²⁾, Серопян Г.М.³⁾

¹⁾ - *Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук*

²⁾ - *Омский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук*

³⁾ - *Омский Государственный Университет им. Ф.М. Достоевского*

В настоящее время значительное внимание уделяется исследованию структурных превращений в углеродных наноматериалах (УНМ) при воздействии на них мощными энергетическими пучками. В ходе таких воздействий наблюдаются кардинальные из-

менения морфологии и кристаллической решётки первичных частиц УНМ, приводящие, зачастую, к аллотропным преобразованиям вещества в облучаемых образцах. При электронном, ионном или лазерном облучении происходят процессы быстрого нагрева первичных частиц до температуры, характерной для парообразования и частичного испарения углеродного материала, а также, зачастую, процессы быстрого охлаждения, сопровождающегося кристаллизацией в графитоподобные наноструктуры. Так, например, воздействие миллисекундного импульсного лазерного излучения на сажу и технический углерод (ТУ) в зависимости от условий проведения эксперимента и мощности импульса приводит к образованию луковичных, графитоподобных, розоподобных частиц или наноалмазов [1]. Облучение ТУ электронными импульсами с плотностью энергии $10\div 50$ Дж/см² приводит к образованию частиц различной морфологии, зависящей, как от степени облучения, так и от размера глобул исходных образцов. Увеличение плотности энергии облучения приводит к уменьшению расстояния между графеновыми слоями до величин, характерных для графитоподобных структур.

Одним из наиболее информативных методов исследования УНМ при проведении подобных экспериментов и процессов является просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР). При этом актуально не только получение информации о морфологии первичных частиц и структурных изменениях, происходящих на атомарном уровне, но и получение статистических данных о протяжённости и толщине графеновых кластеров, степени искривлённости отдельных графеновых слоёв и др.

Анализ картин дифракции электронов и дифрактограмм Фурье преобразования электронно-микроскопических изображений даёт возможность определять степень кристаллическости УНМ. Дальнейшая обработка изображений Фурье преобразования позволяет получать данные, характеризующие не только расстояния между графеновыми слоями, но и размеры графеновых кластеров в глобулах ТУ. Кроме этого, также возможна оценка толщины графеновых упаковок у таких структур как углеродные нанокапсулы или нанокорзинки.

В данной работе представлены результаты исследования структурных преобразований в образцах ТУ, облучённых мощными наносекундными лазерными импульсами (плотность мощности $\sim 10^9$ Вт/мм²). В экспериментах использовали Nd:YAG лазер с длиной волны 1064 нм, облучение проводили в среде воздуха и аргона. Изменение среднего диаметра глобул в образцах приводит к существенному различию в морфологии облучённых наночастиц и в параметре d_{002} кристаллической решётки. По данным ПЭМ ВР в образцах ТУ, состоящих из глобул диаметром 10–30 нм, образуются нанокапсулы (рис.1в). Среднее расстояние d_{002} в этом случае составляет $0,360\div 0,370$ нм. Облучение ТУ с диаметром глобул 100–200 нм приводит к образованию розоподобных частиц с $d_{002} = 0,345\div 0,355$ нм (рис.1 г-е).

Вероятно, одними из определяющих факторов, влияющих на появление морфологических преобразований в данном случае, являются различия в средних размерах и особенности структурной упорядоченности облучаемых наноглобул. Анализ результатов ПЭМ ВР позволяет заключить, что структура первичных глобул, состоящая их относительно коротких незначительно разориентированных графеновых образований (рис.1а), при воздействии лазерного излучения преобразуется преимущественно в нанокапсулы. Из облучённых частиц, имеющих более протяжённые и упорядоченные графеновые кластеры (рис.1б), формируются розоподобные структуры. Возможно, данные структурные различия (при одинаковых условиях внешнего воздействия) могут быть обусловлены разницей в поглощающей способности частиц ТУ, которая в свою очередь зависит от степени неупорядоченности поверхности глобул. То есть, большее энергетическое, а, следовательно, и температурное, воздействие принимают на себя

глобулы, имеющие более дефектную и шероховатую поверхность. Однако, с увеличением диаметра глобул возрастает сечение абсорбции лазерного излучения. Это приводит к достижению в процессе облучения более высоких температур внутри глобул большего размера (100 – 300 нм), что отражается на наблюдаемых морфологических различиях частиц ТУ.

Таким образом, вопрос о механизме образования различных по структуре и морфологии глобул технического углерода, облучённых лазерными импульсами, до конца не ясен и для его решения требуются дальнейшие эксперименты и исследования.

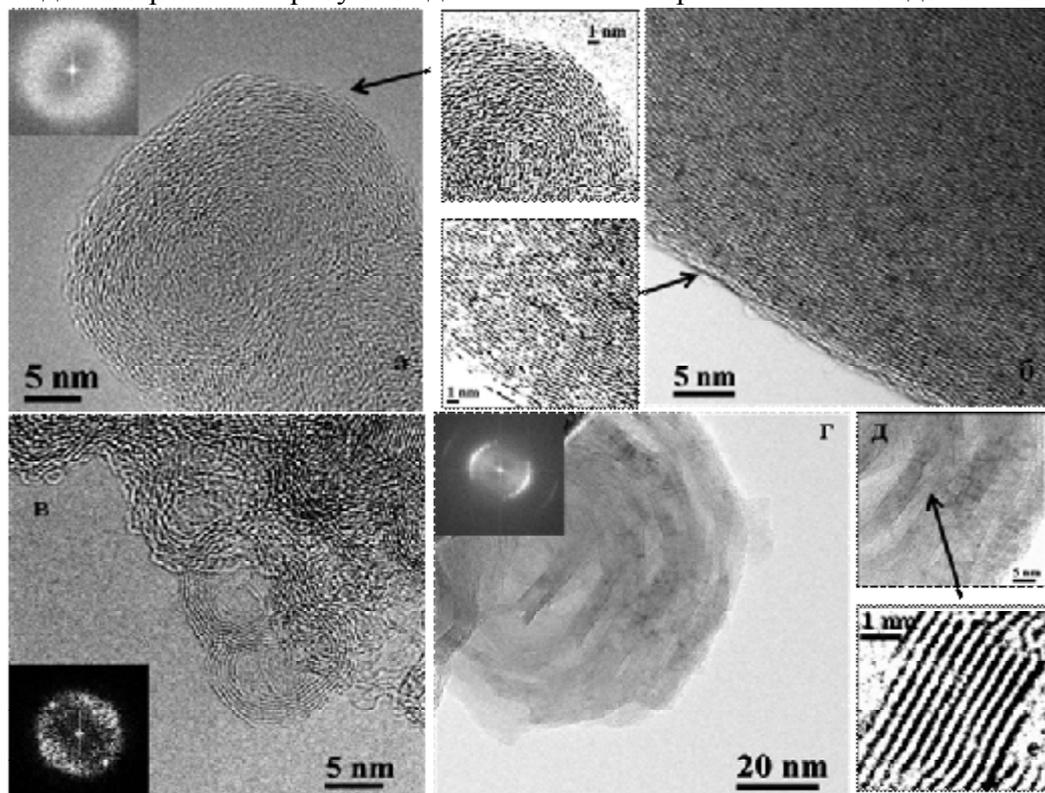


Рис. 1. Структура глобул ТУ: мелкодисперсный образец (а) – исходный, (в) – после облучения; крупнодисперсный образец (б) – исходный, (г-е) после облучения.

Литература: 1. Shengliang Hu. Materials Science and Engineering B 157 (2009) 11–14



ОТНОСИТЕЛЬНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ОН/Н₂O в СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛОВОЛОКНАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ Zr, Al, по ДАННЫМ ¹H ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ

Хабибулин Д.Ф.^{a,б}, Лапина О.Б.^a

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

^б *Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск*

Промышленные стекловолоконистые материалы нашли широкое технологическое применение в качестве тепло-, акусто-, электро- изоляторов, в качестве высокопрочных строительных материалов, в качестве защиты от радиации и пр.. Катализаторы на основе силикатного стекловолокна (СВК) представляют собой металлы, введенные в кремнеземную стекломатрицу. Геометрическая форма, высокая гибкость и прочность СВК предоставляют разнообразные возможности их технологической реализации.

Однако, строение стекловолокна, механизм стабилизацией активных центров в стекловолокнах мало изучены. Это связано с низкой концентрацией активного компонента (0.01 %), низкой удельной поверхностью (1 м²/г) и с аморфным характером строения волокна. Метод ЯМР является одним из самых информативных методов исследования строения стекла. Преимущества метода обусловлены возможностью рассмотрения ближнего (1.5-3.0 Å, Si-O, Na-O) и среднего (3.0-10.0 Å, Si-Si, Si-Na, Na-Na) порядков для каждого ядра. Существенно, что все ядра, входящие в состав стекловолокон (²⁹Si, ¹H, ²³Na, ²⁷Al, ¹⁷O) являются магнитными. Это позволяет извлечь детальную информацию о строении волокна на атомном уровне и контролировать изменения, происходящие при модифицировании или физико-химическом воздействии (Температурная или кислотная обработка).

Эффективным средством исследования внутреннего строения стекловолокна, распределения воды и ОН групп, диффузии воды может выступать ¹H ЯМР. Форму линии ¹H ЯМР спектра соединений с неупорядоченной структурой в общем случае следует рассматривать как суммарный результат влияния многих факторов. Как следствие линии спектра оказываются значительно уширенными. Даже при вращении образца под магическим углом ширина индивидуальной линии оказывается более 1 кГц. В этой связи корректное разложение суперпозиции неразрешенных линий становится актуальной спектроскопической задачей. Данная работа посвящена разработке метода анализа неразрешенных линий ¹H ЯМР спектров силикатных стекловолокон и изучению роли воды и ОН групп во внутренних порах стекловолокна на всех этапах обработки предшествующих приготовлению катализатора. Отсутствие быстрого обмена между различными ОН группами и воды в порах стекломатрицы (τ > 10 мс), установленное по спектрам ¹H NOESY (рис. 1А), дало возможность, используя последовательную дегидратацию стекловолокон в вакууме при нескольких температурах, разложить линии спектра. Было выявлено до семи типов протонов входящих в состав разного вида воды, а также гидроксильных групп в невыщелоченных стекловолокнах. В процессе приготовления стекловолокна из окружающей атмосферы в объем волокна попадает значительно количество воды, которая может существовать в составе стекол в виде изолированных молекул, в виде ОН- групп, координированных с гетероатомами, входящими в состав стекол (Si, Al, Zr, Na), а также в виде водных кластеров, представляющих собой несколько молекул воды, связанных относительно прочными (3-4 ккал/моль) водородными связями. Следует отметить, что в присутствии модифицирующих добавок (Zr) распределение воды в невыщелоченном стекловолокне становится более равномерным.

После выщелачивания содержание воды в стекловолокнах увеличивается в несколько раз и зависит от состава стекла. На основании полученных результатов можно утверждать, что после выщелачивания произошла значительная перестройка строения стекловолокна, увеличилось содержание молекулярной воды и гидроксильных групп. Это указывает на высокую неоднородность в строении волокон с большим количеством кластеризованной воды.

С целью выяснения качественной характеристики доступности различных протонов были проведены эксперименты по ^2D - ^1H обмену, которые показали, что на данный процесс существенное влияние оказывает тип модифицирующей добавки в стекловолокне. Так равномерное замещение всех протонов на дейтерий на цирконий-силикатных волокнах говорит о равной доступности всех типов протонов для обмена. В то время как в волокне не содержащем добавки и в волокне модифицированном алюминием часть протонов капсулируется в стекле и не обменивается.

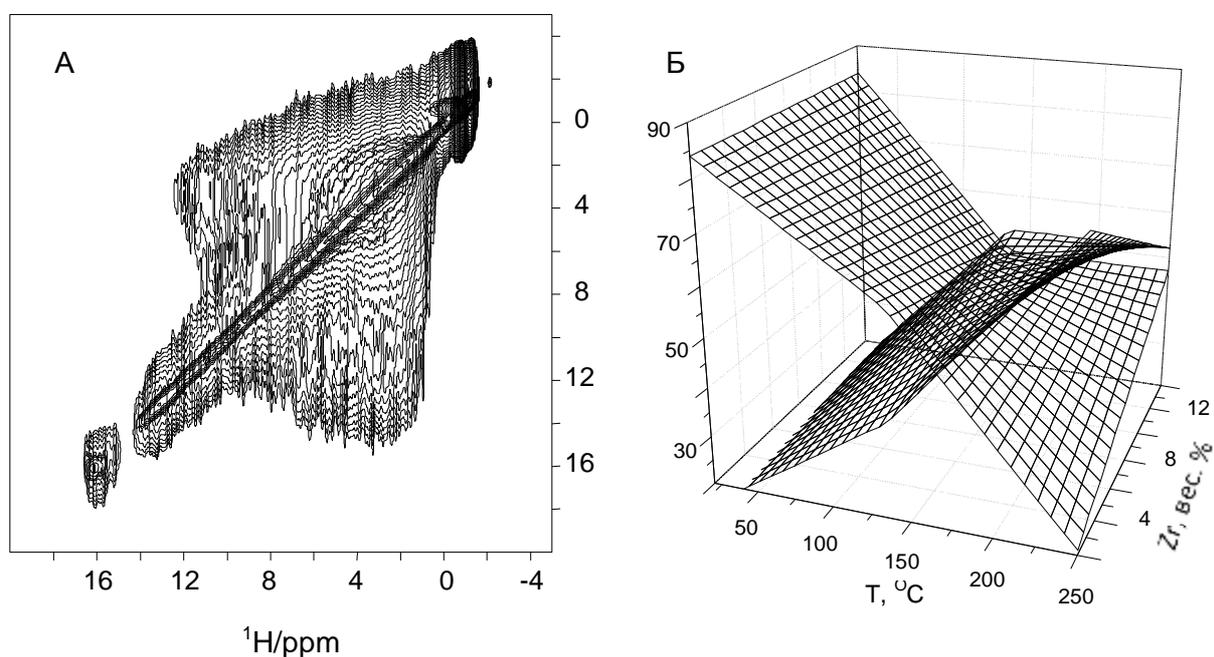


Рис. 1. А - ^1H NOESY спектр невыщелоченного цирконий-силикатного волокна с временами смешения 2 мс и 10 мс. Б - Относительная концентрация H_2O и OH групп выщелоченного цирконий-силикатного стекловолокна в зависимости от температуры обработки и концентрации Zr .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 10-03-00667-а



МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ДИФРАКЦИОННЫХ КАРТИН КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Черепанова С.В.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск
Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск*

Наноструктурированные материалы представляют собой системы, в которых «строительными единицами» являются кристаллические блоки, размер которых хотя бы в одном направлении лежит в нанометровом диапазоне. Во многих случаях стыковка блоков осуществляется когерентным образом, что может приводить к появлению на рентгенограммах нехарактерных для трехмерно упорядоченных структур пиков, обусловленных диффузным рассеянием. В то же время, некоторые брэгговские пики могут быть смещены из своего положения, расщеплены на компоненты, уширены вплоть до полного исчезновения и слияния с фоном. Описанные выше дифракционные эффекты могут вызывать сложности в интерпретации данных, как на этапе фазового анализа, так и тем более на этапе структурного анализа. С другой стороны, учет диффузного рассеяния и изменений в брэгговских отражениях может дать информацию о наноструктуре исследуемых объектов. Для наноразмерных материалов сложность в интерпретации рентгеновских данных возникает вследствие сильного уширения и перекрывания пиков. Одним из подходов является расчет дифракционных картин для наноразмерных и частично разупорядоченных материалов [1] исходя из статистической модели кристалла ограниченных размеров, содержащего планарные дефекты [2], с последующим сравнением модельных кривых с экспериментальными. Это позволяет определять тип и концентрацию планарных дефектов, размеры доменов, исследовать особенности дифракции для нанокристаллических материалов.

[1] S.V. Cherepanova, S.V. Tsybulya, Materials Science Forum 443(2004) 87

[2] V.A. Drits, C. Tchoubar, X-ray Diffraction by Disordered Lamellar Structures, Springer Verlag, 1990



СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ НА СИНХРОТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ

А.Н.Шмаков

Институт катализа им.Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск, пр.Акад.Лаврентьева, 5

Успех того или иного исследовательского эксперимента во многом зависит от набора инструментальных средств, имеющих в распоряжении исследователя. Во многих случаях количественные характеристики прибора определяют качественный уро-

вень результата проводимого исследования. В современной физике и физической химии часто используются методы, основанные на взаимодействии с веществом электромагнитных излучений разных спектральных диапазонов. Выбор диапазона диктуется конкретной исследовательской задачей. В любом случае, работы, связанные с излучением, подразумевают наличие источника излучения и регистрирующей аппаратуры. Параметры прибора в существенной степени базируются на свойствах источника излучения и детектора.

Если речь идет об исследовании атомной структуры твердого тела и ее изменениях в результате каких-либо воздействий, эксперименты проводят с излучением, длина волны которого порядка межатомных расстояний в твердом теле, – рентгеновским излучением. Ключевым параметром источника рентгеновского излучения является его яркость – количество фотонов в единицу времени с единицы площади источника. По этому показателю и по многим другим бесспорным преимуществам обладает синхротронное излучение (СИ) [1,2].

При движении заряженной частицы по криволинейной траектории испускается электромагнитное излучение, называемое магнитотормозным или синхротронным. Если энергия частицы много больше ее энергии покоя (релятивистский случай), излучение сосредоточено в узком угловом интервале вблизи направления вектора импульса частицы, спектральный состав его простирается от радиочастотной до жесткой рентгеновской области. Генерация излучения осуществляется в накопителях легких заряженных частиц – электронов или позитронов, в которых сгустки частиц движутся по замкнутой орбите в вакуумной камере. Яркость источников СИ в рентгеновской части спектра на много порядков превышает яркость любого другого источника излучения в этом спектральном диапазоне. В специализированных источниках СИ излучение по вакуумным каналам транспортируется к экспериментальным станциям. Назначение и оборудование экспериментальных станций весьма разнообразно [3], однако можно утверждать, что около трети из них на накопителях с энергией частиц более 1.5 ГэВ так или иначе предназначены для исследований веществ и материалов методами рентгеновской дифракции.

С точки зрения химии, гетерогенного катализа, геологии, геохимии, материаловедения, металлургии, т.е. тех областей естествознания, объекты исследования которых представляют собой поликристаллические образования, основным рабочим инструментом является метод порошковой дифракции. Подавляющее большинство веществ существует именно в поликристаллическом состоянии, поэтому развитие методов порошковой дифрактометрии привлекает основное внимание и значительные усилия исследователей, работающих в различных центрах СИ.

Основные потребительские свойства СИ и современное экспериментальное оборудование обеспечивают возможность проведения дифракционных структурных исследований с высоким пространственным и угловым разрешением, с разрешением по времени, с применением резонансных и поляризационных эффектов, в случаях, когда образец помещается в специальные устройства, такие как ячейки высокого давления, температурные камеры, химические реакторы. Для анализа экспериментальных данных и получения структурной информации разработано всевозможное программное обеспечение, имеющиеся в том числе и в свободном доступе.

В Сибирском Центре Синхротронного и Терагерцового Излучения эксперименты по рентгеновской дифрактометрии поликристаллических материалов проводятся на пяти экспериментальных станциях, реализующих различные дифракционные методики. В распоряжении Центра находятся дифрактометр высокого разрешения с возможностью выбора рабочей энергии фотонов в диапазоне от 6 до 18 кэВ, дифрактометр на базе позиционно-чувствительного двухкоординатного детектора MAR345, оснащенный

высокотемпературной камерой и ячейкой высокого давления, дифрактометр на базе позиционно-чувствительного детектора ОД-3М-350 для динамических исследований в широкоугловом и малоугловом диапазоне с миллисекундным временным разрешением, дифрактометр для исследования фазовых и структурных превращений в условиях высоких температур и реакционных сред, уникальный сверхбыстрый детектор для исследования детонационных и ударно-волновых процессов. Работы на станциях проводятся в тесном сотрудничестве с институтами Сибирского отделения РАН, Новосибирским госуниверситетом и другими российскими и зарубежными организациями.

Исследования структуры и структурных превращений гетерогенных катализаторов при нормальных условиях и в условиях каталитической реакции проводятся на станциях «Аномальное Рассеяние» и «Прецизионная Дифрактометрия». На станции «Аномальное Рассеяние» выполняются рентгенодифракционные эксперименты с высоким угловым разрешением, в геометрии скользящего падения, в области малых углов дифракции при исследовании длиннопериодных структур, с использованием эффекта резонансного рассеяния. Станция «Прецизионная Дифрактометрия» оборудована позиционно-чувствительным детектором ОД-3М-350, позволяющим одновременно регистрировать дифрагированную интенсивность в диапазоне углов $\sim 30^\circ$ с дискретностью $\sim 0.01^\circ$ за времена порядка секунды. Сравнительно мягкое рентгеновское излучение с энергией 7.162 кэВ, используемое на станции, обеспечивает инструментальную ширину рефлексов стандарта $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ на уровне $0.06\div 0.08$ и достаточно высокое разрешение $\Delta d/d = \Delta\Theta \text{ctg}\Theta \sim 10^{-3}$. Образец может быть помещен в рентгеновскую высокотемпературную камеру НТК-2000, Anton Paar GmbH, с возможностью нагрева в вакууме до 2000°C или в камеру-реактор ХРК-900, Anton Paar GmbH, для проведения экспериментов в реакционной окислительной или восстановительной среде при температуре до 900°C .

Литература

1. Г.Н.Кулипанов, А.Н.Скринский, *УФН* 1977, **122**, 369
2. Г.В.Фетисов, *Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ*. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007.
3. Я.В.Зубавичус, Ю.Л.Словохотов, *Успехи химии* 2001, **70**, 429.

Кинетика и катализ



ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫЕ ЦЕНТРЫ И ИХ СВЯЗЬ С КИСЛОТНОСТЬЮ КАТАЛИЗАТОРОВ

Бедило А.Ф.

Институт Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск 630090, Россия

Известное более полувека образование катион-радикалов при адсорбции органических донорных молекул остается одним из наиболее непонятных свойств цеолитов и кислотных оксидов. Особый интерес в этом плане представляют высококремнистые цеолиты и сульфатированные оксиды, обладающие сильными электроноакцепторными центрами, способными к ионизации таких веществ, как бензол ($IP = 9.2$ эВ) [1]. В настоящем докладе будут представлены полученные методом ЭПР данные по влиянию нанесения сульфатов на ZrO_2 и Al_2O_3 и введения меди в цеолиты ZSM-5 на свойства акцепторных центров разной силы. Кроме того будут представлены обнаруженные корреляции между концентрацией акцепторных центров и каталитической активностью в реакциях изомеризации бутана и дегидратации этилового спирта, а также результаты моделирования возможной структуры акцепторных центров цеолитов методом DFT.

Было показано существование на поверхности сульфатированного оксида циркония сильных акцепторных центров, способных ионизовать бензол и другие ароматические углеводороды [2]. При этом концентрация акцепторных центров, способных ионизовать взятое для тестирования вещество, непосредственно определяется методом ЭПР по концентрации образующихся катион-радикалов либо продуктов их превращений. Сила акцепторных центров оценивается качественно по способности ионизовать ароматические молекулы с различными потенциалами ионизации. Чем выше потенциал ионизации молекул, подвергающихся превращениям на акцепторных центрах, тем более сильные центры присутствуют на поверхности. Установлено, что концентрация и сила акцепторных центров на поверхности SO_4^{2-}/ZrO_2 зависят от концентрации нанесенных сульфатов и достигают максимума при концентрациях, близких к монослойным.

Была показана возможность образования катион-радикалов бензола при облучении активных образцов SO_4^{2-}/ZrO_2 видимым светом с длиной волны 546 нм. Это свидетельствует о том, что сила акцепторных центров на поверхности сульфатированного оксида циркония выше, чем на цеолитах H-ZSM-5, где такие процессы можно инициировать светом с длиной волны 436 нм или меньше. Этот результат коррелирует с более высокой активностью SO_4^{2-}/ZrO_2 в каталитических реакциях, инициируемых на сильных кислотных центрах, таких как изомеризация и крекинг алканов. В присутствии кислорода в газовой фазе красная граница образования катион-радикалов бензола сдвигалась до 579 нм, а также увеличивалась сила центров по данным термической ионизации [2]. Эти результаты свидетельствуют о том, что при адсорбции ароматических соединений на поверхности сульфатированного оксида циркония образуются электронные донорно-акцепторные комплексы, являющиеся ключевыми интермедиатами в процессах образования катион-радикалов.

Было изучено существование корреляций между концентрацией акцепторных центров разной силы и каталитической активностью в реакции изомеризации бутана. При исследовании широкого набора катализаторов на основе сульфатированного оксида циркония было показано, что каталитической активностью обладают только образцы, имеющие акцепторные центры, способные ионизовать хлорбензол. При этом для многих систем было показано существование прямых зависимостей между каталитической активностью и концентрацией таких центров [3].

На поверхности сульфатированного Al_2O_3 сильные акцепторные центры, способные к ионизации толуола или бензола, появляются только после введения 4 масс.% SO_4^{2-} . При этом слабые акцепторные центры, тестируемые по ионизации антрацена ($IP = 7.4$ эВ), присутствуют на поверхности исходного Al_2O_3 , и их концентрация непрерывно растет при увеличении количества сульфатов вплоть до монослойного покрытия. Было показано, что активность катализаторов на основе оксида алюминия в реакции дегидратации этанола пропорциональна концентрации акцепторных центров умеренной силы, тестируемых по адсорбции антрацена [4].

При введении меди в цеолиты H-ZSM-5 увеличиваются как концентрация, так и сила акцепторных центров, по сравнению с кислотной формой цеолита. При этом наиболее сильные центры, способные к ионизации хлорбензола, появляются только при введении меди, и их количество растет с увеличением концентрации введенных ионов меди. Эксперименты с использованием молекул мезитилена, не проникающих в каналы цеолита, показали, что наиболее сильные акцепторные центры расположены внутри каналов цеолита, и их концентрация на внешней поверхности кристаллов цеолита мала.

Квантовохимические расчеты, проведенные методом DFT на кластере, вырезанном из кристаллической структуры цеолита, показали, что акцепторные центры умеренной силы могут формироваться ионами Cu(II) , стабилизированными на двух решеточных ионах алюминия, разделенных более, чем одним ионом кремния. Средство к электрону таких центров растет с ~ 4 эВ до ~ 6 эВ при увеличении числа ионов кремния между двумя ионами алюминия. При этом спиновая плотность перемещается с иона меди на ионы кислорода более отдаленного от него фрагмента AlO_4 .

Формально подобные центры могут образовываться при отрыве атома водорода от Бренстедовского центра катализаторов во время термической активации. В то же время их сила явно не достаточна для объяснения природы сильных акцепторных центров. Нами предполагается, что последние могут представлять собой суперэлектрофильные центры, образующиеся при адсорбции двух расположенных близко положительно заряженных протонов (или протона и катиона металла) на поверхности. В работе рассматривается возможная модель строения таких центров для цеолитов и показывается, что они обладают всеми необходимыми свойствами для объяснения наблюдаемых экспериментальных фактов. Естественно, что такие центры обладают исключительно высокой кислотностью, что объясняет существование корреляций между концентрацией акцепторных центров и активностью катализаторов в реакциях, протекающих на кислотных центрах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант 10-03-00691).

Литература

1. А. Ф. Бедило, А. М. Володин, *Кинет. Катал.* 2009, **50**, 332.
2. A. F. Bedilo, V. I. Kim, A. M. Volodin, *J. Catal.* 1998, **176**, 294.
3. A.F. Bedilo, A.S. Ivanova, N.A. Pakhomov, A.M. Volodin, *J. Molec. Catal. A* 2000, **158**, 409.
4. R. A. Zotov, V. V. Molchanov, A. M. Volodin, A. F. Bedilo, *J. Catal.* 2011, **278**, 71.

нанесенной платины и рост активности катализаторов Pt/MgAlO_x в реакции дегидрирования пропана.

Алюмомагниевые слоистые гидроксиды могут быть синтезированы на поверхности γ -Al₂O₃ с участием поверхностных атомов алюминия носителя. Данный подход увеличивает доступность алюмомагниевой фазы и модифицирует свойства оксида алюминия: увеличивает его основность и изменяет характер закрепления платиновых комплексов. Установлено, что адсорбция металлокомплексов происходит посредством обмена межслоевых анионов нанесенного алюмомагниевого слоистого гидроксида на хлорплатинат с последующей преимущественной локализацией высокодисперсных платиновых частиц в составе алюмомагниевой фазы. Испытание катализатора Pt/MgAlO_x/Al₂O₃ в модельной реакции дегидрирования пропана показало, что данная каталитическая система является перспективной в реакциях дегидрирования легких алканов. Она обладает высоким уровнем конверсии пропана при более высоком выходе пропилена по сравнению с Pt/Al₂O₃, является более стабильной в условиях высокотемпературной реакции и требует более мягких условий окислительной регенерации.



ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ НА КАТАЛИЗАТОРАХ ПОДГРУППЫ МЕДИ

Князев А.С.^а, Салаев М.А.^а, Мамонтов Г.В.^а, Паукитис Е.А.^б, Водянкина О.В.^а

^а*Томский государственный университет, г.Томск*

^б*Институт катализа СО РАН, г.Новосибирск*

При окислительном дегидрировании этиленгликоля на меди и серебре возможно получение глиоксаля, являющегося полупродуктом в процессах получения сотен ценных материалов, главным образом, фармацевтических препаратов.

Использование массивных или нанесенных медных и серебряных катализаторов не позволяет достичь высокой селективности по глиоксалу и конверсии этиленгликоля. Для меди селективность не превышает 50 % при конверсии около 90 %, при этом катализатор подвержен углетложению и достаточно быстро теряет активность за счет окисления. Применение для окисления этиленгликоля электролитических кристаллов серебра позволяет достичь 65 %-ной селективности по глиоксалу при 95 %-ной конверсии этиленгликоля. Однако серебряный катализатор имеет высокую активность в узком интервале температур и соотношений компонентов реакционной смеси.

Существенного повышения активности и меди, и серебра можно достичь путем введения в их состав соединений фосфора. Добавление летучих алкилфосфатов в реакционную смесь [1], обработка меди и серебра фосфорной кислотой [2, 3], нанесение серебра и меди на поверхность фосфорсодержащих силикатов [4] позволяют не только повысить конверсию гликоля и селективность по глиоксалу, но и расширить температурные и концентрационные интервалы активного действия каталитических систем.

При использовании комплекса физико-химических методов исследования детализирован механизм окисления этиленгликоля в глиоксаль на серебре и меди, нанесенных на поверхность фосфорсодержащих силикатных носителей. Изучение каталитической

активности показало, что по сравнению с поликристаллическим Ag для Ag-содержащих силикатно-фосфатных систем происходит повышение как конверсии этиленгликоля, так и селективности по глиоксалу. При этом наблюдается снижение концентрации центров неселективного превращения этиленгликоля, минимизируется углеотложение, расширяются температурные и концентрационные области активного действия новых катализаторов.

В качестве побочных продуктов при окислении этиленгликоля в глиоксаль, помимо оксидов углерода, наблюдается образование формальдегида, гликолевого альдегида, гликолевой и глиоксалевого кислот. При этом для поликристаллического катализатора преобладают стадии неселективного окисления с разрывом С-С связи в молекуле спирта с образованием оксидов углерода и формальдегида. Для Ag-содержащих силикатно-фосфатных систем наблюдается существенное снижение продуктов глубокого окисления с одновременным увеличением селективности по глиоксалу (до 70 %) и ростом скорости образования гликолевого альдегида – продукта окисления этиленгликоля по одной функциональной группе. Механизм образования гликолевого альдегида практически не изучен в литературе.

Согласно исследованиям Мэдикса [5, 6], механизм образования глиоксаля при окислении этиленгликоля на серебре протекает через стадию двухцентровой адсорбции спирта на поверхности монокристалла Ag (110). В присутствии адсорбированного кислорода на поверхности серебра селективность окисления этиленгликоля снижается, благодаря разрыву С-С связи в молекуле адсорбированного этиленгликоля с образованием формальдегида, CO₂ и др [6]. Продукты окисления этиленгликоля по одной функциональной группе, такие как гликолевый альдегид, гликолевая кислота авторами не обнаружены.

Методом ИК *in situ* установлено, что на поверхности Ag-содержащего катализатора при температурах более 150 °С этиленгликоль взаимодействует с Р-О-Н группами с образованием эфиров этиленгликоля. Сделано предположение, что повышение эффективности серебряных и медных катализаторов в процессе окисления этиленгликоля при промотировании соединениями фосфора связано реализацией механизма окисления этиленгликоля в глиоксаль как через двухцентровую, так и через одноцентровую адсорбцию этиленгликоля.

При этом становится возможным управлять условиями реализации процесса, при которых образуется, преимущественно, гликолевый альдегид или только глиоксаль.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки РФ (госконтракт № 13.Г36.31.0001 от 07.09.2010)

Литература

1. P. Gallezot, S. Tretjak, Y. Christidis, G. Mattioda, A. Schouteeten, *J. Catal.* 1993, **142**, 729.
2. А.С. Князев, А.И. Боронин, О.В. Водянкина, С.В. Кошечев, Л.Н. Курина, *Кинетика и катализ* 2004, **46**, 153.
3. А.А. Князева, О.В. Водянкина, Л.Н. Курина, *Журн. Физ. Химии* 2001, **75**, 974.
4. G.V. Mamontov, O.V. Magaev, A.S. Knyazev, O.V. Vodyankina, *Catalysis Today*, 2012, in press
5. A.J. Capote, R.J. Madix, *J. Amer. Chem. Soc.* 1989, **111**, 3570.
6. A.J. Capote, R.J. Madix, *Surf. Sci* 1989, **214**, 276.



ГАЗОФАЗНОЕ НИТРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Коскин А.П., Ведягин А.А., Мишаков И.В.

Институт катализа СО РАН, пр. ак. Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия, 630090

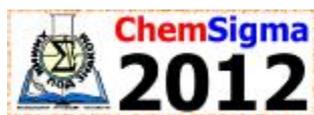
Процесс нитрования ароматических соединений относится к наиболее крупнотоннажным производствам промышленного органического синтеза. Выпуск нитробензола достигает 2.5 млн. т. в г. [1]. В основе промышленного способа получения ароматических нитросоединений лежит реакция жидкофазного нитрования смесью концентрированных азотной и серной кислот. Основной проблемой жидкофазного процесса является необходимость концентрирования или утилизации отработанной серноокислотной смеси, так как этот процесс сопряжен с рядом технологических и экологических трудностей.

Альтернативой промышленному процессу является метод газофазного нитрования ароматических соединений. Недавно нами было показано, что нитрование ароматических субстратов (бензол, толуол) с успехом может осуществляться в газовой фазе на кислотных катализаторах [2,3]. В этом процессе через слой катализатора пропускают пары органического субстрата (бензол, толуол) и нитрующего агента (оксид азота или азеотропный раствор азотной кислоты в воде ($T_{\text{кип}}=158^{\circ}\text{C}$)). Наибольший выход и селективность образования нитробензола были достигнуты при нитровании бензола азеотропным раствором азотной кислоты.

В качестве катализаторов реакции газофазного нитрования исследовали природные цеолиты (в том числе модифицированные), катализаторы, содержащие сульфокислотный полифторполимер (СФП, аналог НаффонаTM) и углеродные кислотные материалы. Серия природных цеолитов с месторождений Холинское, Люльинское, Лютогское, Чугуевское и Куликовское (Дальний Восток, Россия) была получена в рамках совместного проекта с ИГМ СО РАН (г. Новосибирск) и ДВГТУ (г. Владивосток) по изучению природных цеолитов Дальнего Востока. Найдены корреляции между брэнстедовской и льюисовской кислотностью образцов и их каталитической активностью. Изучено влияние методов предобработки природных цеолитов (кислотная экстракция, ионный обмен). Разработаны методы синтеза и изучена каталитическая активность нанесенных образцов типа $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$, СФП/ SiO_2 , СФП/С, С- SO_3H , СФП/С- SO_3H , где С- SO_3H – сульфоактивированный углеродный носитель. Наиболее высокая конверсия бензола была достигнута при использовании образцов типа СФП/ SiO_2 . Полученные результаты указывают на перспективность применения нанесенных сульфатированных полифторполимеров в качестве катализаторов газофазного нитрования ароматических соединений.

Литература

1. Грейш А.А. Росс.хим. ж., **2004**, т. 48, с.92-104.
2. Koskin A.P., Golohvast K.S., Vedyagin A.A., Melgunov M.S., Mishakov I.V., Danilova I.G., Noskov A.S., Synthesis of aromatic nitrocompounds by vapor-phase nitration over natural zeolites, Int. Conf. «Nanostructured catalysts and catalytic processes for the innovative energetics and sustainable development», Novosibirsk, **2011**.
3. Koskin A.P., Vedyagin A.A., Mishakov I.V., Noskov A.S., Gas-phase nitrobenzene production over polymeric-carbon composites, Int. Conf. EuropaCat X, Glasgow, **2011**.



КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В КАТАЛИЗЕ: АВТОКОЛЕБАНИЯ, ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛНЫ, ПОВЕРХНОСТНЫЕ ВЗРЫВЫ

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

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

Известно, что проведение реакций в условиях, далеких от равновесных, может сопровождаться появлением *критических явлений* в виде гистерезиса, автоколебаний, химических волн, кинетических фазовых переходов, множественности стационарных состояний и хаоса. С начала открытия в гетерогенном катализе автоколебаний скорости химических реакций прошло почти 30 лет [1].

Анализ литературных данных показывает, что начальный этап в исследованиях критических явлений характеризовался накоплением экспериментальных данных и их объяснением на основе различного типа эффектов: тепловых, диффузионных, химических. Современный этап характеризуется наличием экспериментально доказанных механизмов и математических моделей, способных описывать сложное кинетическое поведение каталитических реакций в области критических явлений и прогнозировать поведение этих систем на микроскопическом уровне. Обнаружены и изучены разные механизмы автоколебаний: «оксидный», «углеродный», «с фазовым переходом», «вакантных мест» и др., обсуждение которых в литературе вызывает оживлённую дискуссию [2, 3]. Общим во всех механизмах является предположение о самопроизвольном периодическом переходе металла из малоактивного в высокоактивное каталитическое состояние.

В последнее время появляются новые подходы к решению фундаментального вопроса гетерогенного катализа о целенаправленном и управляемом конструировании *активных центров* применительно к каждой катализируемой реакции. Протекание реакций в этом случае может сопровождаться увеличением выхода продуктов реакции, ростом селективности, увеличением стабильности поверхности к каталитическим ядам, ростом концентрации активных центров и т.д. [4].

В докладе представлены результаты, полученные в последнее время в области установлении механизма обратимого изменения структуры и химической природы активных центров, приводящего к возникновению критических явлений на поверхности катализатора в результате самопроизвольного периодического перехода металла из малоактивного в высокоактивное каталитическое состояние.

Изучение явлений автоколебаний, химических волн и поверхностных взрывов проводилось в системах $\text{CO}+\text{O}_2$, $\text{NO}+\text{CO}$, H_2+O_2 и др. на поверхности модельных систем – монокристаллов металлов платиновой группы с помощью комплекса современных физико-химических методов исследования поверхности: температурно-программируемая десорбция и реакция (ТДС, ТПР), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), дифракция медленных электронов (ДМЭ), а также техники молекулярных пучков (МП). Теоретическое изучение природы критических явлений проводили методом Монте-Карло и методом минимизации свободной энергии Гиббса адсорбционного слоя.

Полученные экспериментальные и теоретические данные развивают представления о научных подходах к целенаправленному конструированию активных центров с максимальной каталитической активностью.

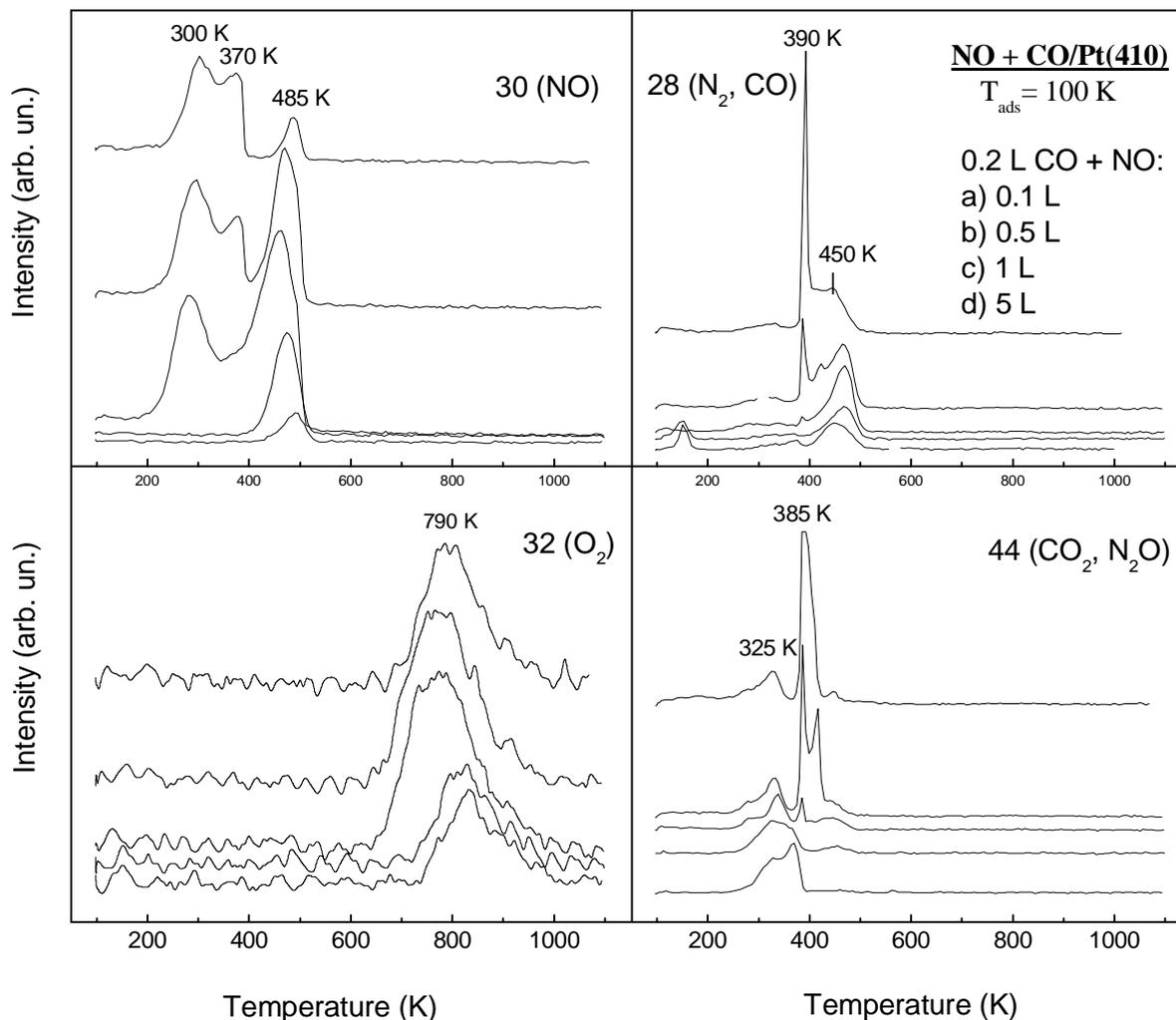


Рис. 1. «Взрывное» образование продуктов N_2 , CO_2 и N_2O в реакции $\text{NO}+\text{CO}$ на поверхности $\text{Pt}(410)$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-03-00766-а, программы государственной поддержки молодых российских ученых-кандидатов наук МК-5112.2012.3.

Литература

1. В.Д. Беляев, М.М. Слинько, В.И. Тимошенко, М.Г. Слинько, *Кинетика и Катализ*, 14 (1973) 810
2. G.Ertl, *Adv. Catal.*, 37 (1990) 213
3. М.М. Slinko, N.I. Jaeger. *Oscillatory Heterogeneous Catalytic Systems, Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 86, Elsevier, Amsterdam, 1994
4. А.Л. Бучаченко, *Успехи химии*, 68 (1999) 99



ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НОСИТЕЛЯ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА ПЛАТИНОВЫХ ЦЕНТРОВ КАТАЛИЗАТОРОВ Pt/Al₂O₃

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

ИППУ СО РАН, Омск, Россия

При создании нанесенных металлических катализаторов важную роль играет стадия закрепления молекулярного предшественника нанесенного металла. Как правило, при синтезе катализаторов Pt/Al₂O₃, которые являются не только модельными, но и промышленно востребованными, для регулирования прочности взаимодействия металло-комплекс-носитель используется два подхода. Один из них состоит в варьировании химического состава соединения-предшественника, другой – в химическом модифицировании носителя. В то же время остается открытым вопрос, насколько оптимальное взаимодействие предшественник-носитель, а в дальнейшем необходимые адсорбционные и каталитические свойства нанесенного металла, могут быть достигнуты без введения химических добавок (модификаторов или промоторов), а путем обеспечения необходимого соотношения функциональных групп поверхности оксида алюминия (гидроксильные группы и координационно-ненасыщенные ионы алюминия).

Настоящая работа посвящена изучению влияния количества и свойств поверхностных групп алюмооксидного носителя на адсорбционные и каталитические характеристики формирующихся на них платиновых центров. С этой целью были предложены подходы, позволяющие целенаправленно изменять относительное содержание гидроксильных групп и Льюисовских кислотных центров поверхности γ -Al₂O₃ без изменения ее качественного химического состава. Первый из них состоял в хемосорбционном закреплении оксалатных комплексов алюминия на поверхности γ -Al₂O₃ и их термическом разложении (нанесение оксидных соединений алюминия). Второй метод включал гидротермальную обработку γ -Al₂O₃ (при которой на поверхности γ -Al₂O₃ формировалась гидроксидная фаза) с последующей термообработкой.

При модифицировании носителя с использованием оксалата алюминия предварительно было изучено состояние выбранного соединения-модификатора в водных растворах методом ЯМР ²⁷Al и исследована его адсорбция на γ -Al₂O₃. Гидротермальную обработку γ -Al₂O₃ проводилась в титановых автоклавах при варьировании температуры и длительности обработки. Фазовый состав алюмооксидных образцов до и после обработки контролировался методами рентгенофазового анализа и ВМУ ЯМР ²⁷Al.

Влияние предложенных приемов модифицирования на параметры текстуры было изучено методом низкотемпературной адсорбции азота. Кислотные свойства поверхности образцов оксида алюминия были исследованы методом ИК-спектроскопии адсорбированных молекул-зондов и методом потенциометрии с определением точки нулевого заряда поверхности.

Для получения изотерм адсорбции H₂[PtCl₆] на подготовленных носителях использовался метод отдельных навесок. Концентрация платины в растворах определялась фотометрически. Состав и прочность закрепления хлоридных комплексов платины (IV) на поверхности готовых носителей исследовались при помощи градиентного элюирования, электронной спектроскопии диффузного отражения, ВМУ ЯМР ¹⁹⁵Pt.

Каталитические свойства готовых систем Pt/Al₂O₃ были изучены в модельных реакциях дегидрирования пропана и превращения n-гексана. Дегидрирование пропана

проводилось в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора. Превращения н-гексана исследовались в импульсном режиме на микрокаталитической установке.

Модифицирование поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при нанесении оксидных соединений алюминия

С использованием метода ИК-спектроскопии установлено, что модифицирование поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ предложенным способом (нанесение оксидных соединений алюминия) приводит к уменьшению концентрации мостиковой и терминальной ОН-групп, связанных с пентакоординированными атомами алюминия (п.п. 3775 и 3670 см^{-1}), а также уменьшению льюисовской кислотности оксидной поверхности.

Установлено, что модифицирование поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к увеличению количества адсорбированных хлоридных комплексов платины (IV) в 1,5 раза, а также доли комплексов, прочно связанных с поверхностью.

Продемонстрировано влияние предложенного приема модифицирования поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на каталитические свойства системы Pt/ Al_2O_3 . Нанесение на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ оксидных соединений алюминия позволяет увеличить содержание метилциклопентана в продуктах изомеризации н-гексана на 40%, а также повысить селективность образования пропилена в превращении пропана.

Модифицирование поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при гидротермальной обработке

Показано, что гидротермальная обработка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ является эффективным методом регулирования состояния функционального покрова оксидной поверхности. Согласно результатам ИК-спектроскопии такая обработка приводит к увеличению доли низкочастотных мостиковых ОН-групп (п.п. 3670 – 3710 см^{-1}) и росту льюисовской кислотности оксидной поверхности.

Установлено, что в результате гидротермальной обработки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ хлоридные комплексы платины (IV) закрепляются на поверхности носителя преимущественно посредством электростатического взаимодействия с формированием внешнесферных поверхностных комплексов, которые характеризуются более низкой температурой восстановления (ниже 200 °С). В результате происходит формирование частиц платины с низкой дисперсностью (24%).

Обнаружено влияние модифицирования поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ предложенным способом на каталитические свойства системы Pt/ Al_2O_3 . Гидротермальная обработка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к увеличению массовых отношений: «арены / продукты изомеризации» и «бензол / метилциклопентан» в продуктах превращения н-гексана.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-03-01013).



ЖИДКОФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНА ДО ЭТИЛЕНА НА ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ НА ОКСИДЫ ГАЛЛИЯ И ИНДИЯ

Шляпин Д.А.^{а}, Шитова Н. Б.^а, Смирнова Н. С.^а, Тренихин М. В.^а, Кибис Л. С.^б, Боронин А. И.^б, Кочубей Д. И.^б, Цырульников П. Г.^а*

^а*Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54;*

^б*Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева 15*

*dash@ihcp.oscsbras.ru

Современные технологии окислительного пиролиза $C_1 - C_3$ углеводородов позволяют получать смесь, состоящую из H_2 (до 70%), C_2H_2 (до 15%), CO (до 10%) и небольшого количества примесей [1]. Непосредственное газофазное гидрирование ацетилен до этилена при таких концентрациях неприемлемо из-за большого теплового эффекта реакции гидрирования. Кроме того, большое соотношение H_2/C_2H_2 приводит к преимущественному образованию этана. Поэтому ряд компаний разрабатывает процесс жидкофазного каталитического гидрирования ацетилен до этилена [2, 3].

В докладе представлены результаты изучения каталитических свойств модельных катализаторов Pd/M_2O_3 ($M = Ga, In$) в реакции жидкофазного гидрирования ацетилен до этилена. Образцы катализаторов синтезированы путем пропитки оксидов галлия и индия раствором нитрата палладия с последующей сушкой и восстановлением в токе водорода. Синтезированные катализаторы были изучены с помощью методов РФЭС, ПЭМ, EXAFS [4].

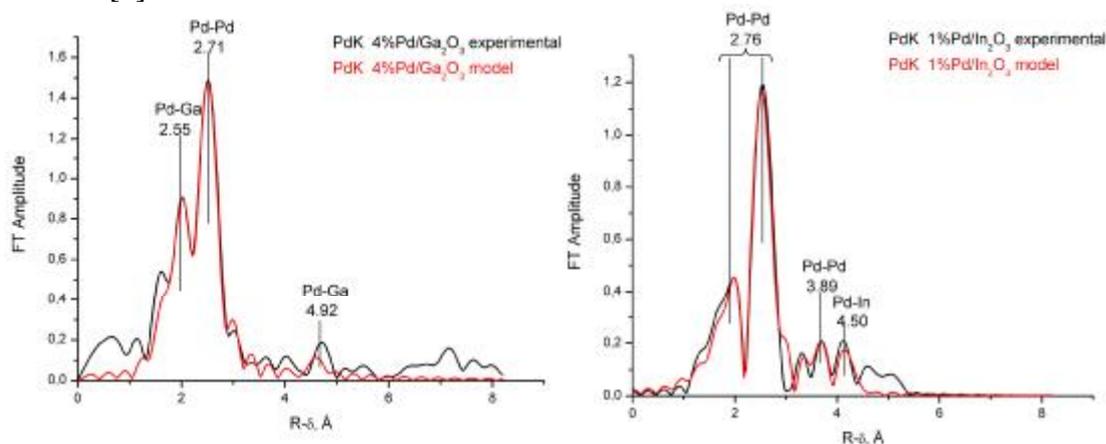


Рис. 1. Спектры EXAFS PdK в Pd/Ga_2O_3 и Pd/In_2O_3 .

Рассмотрено влияние температуры восстановления предшественника активного компонента и природы носителя на динамику активности и селективности катализаторов.

Показано, что каталитические системы на основе оксида галлия, при прочих равных условиях, являются более активными в целевой реакции гидрирования ацетилен до этилена, чем катализаторы на основе оксида индия. Рассмотрена возможность образования совместных фаз в системе «палладий- оксид галлия».

Литература

1. Харламов В.В, Алипов Н. Е, Коновалов Н. И. Окислительный пиролиз метана до ацетилена. – Уфа: Издательство УГАТУ, 2001. – 52 с.
2. Patent US № 7408091 B2.
3. <http://www.synfuels.com/>
4. N. S. Smirnova, D.A. Shlyapin, O.O. Mironenko, E.A. Anoshkina, V.L. Temerev, N.B. Shitova, D.I. Kochubey, P.G. Tsyruľnikov. EXAFS study of Pd/Ga₂O₃ model catalysts of selective liquid-phase hydrogenation of acetylene to ethylene // J. Mol. Cat. (in press)

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ
ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЯ БИОНЕФТИ**

Яковлев В.А., Быкова М.В., Смирнов А.А., Хромова С.А.

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

В настоящий момент при рассмотрении процессов переработки биомассы в компоненты моторных топлив представляется актуальным рассмотреть подходы по поиску активных каталитических систем в реакции гидрооблагораживания продуктов быстрого пиролиза биомассы (бионефти). В данном контексте под понятием гидрооблагораживание понимается гидродеоксигенация и гидрирование разнообразных кислородорганических соединений, среди которых производные фенола обладают наименьшей реакционной способностью. Скрининг катализаторов проводился с использованием модельного соединения бионефти – анизол при температуре 300 °С и давлении водорода 0.5 МПа. На первоначальном этапе была поставлена задача найти и исследовать перспективную каталитическую систему с оптимальным составом активного компонента, чтобы на последующих этапах провести оптимизацию состава катализатора в целом с целью повышения его стабильности при гидрооблагораживании реальной бионефти [1].

Исследование серии родийсодержащих катализаторов (0.5 % Rh и Rh – Co) показало их высокую активность в целевой реакции, однако высокая стоимость родия побудила продолжить поиск более дешевых активных катализаторов с ориентацией на никельсодержащие катализаторы. В отличие от родиевых катализаторов, результаты тестирования промышленных сульфидированных CoMo/Al₂O₃ и NiMo/Al₂O₃ катализаторов («Albemarle Catalyst Co», Нидерланды) показали, что они не проявляют высокой активности в гидродеоксигенации анизол, хотя и позволяют достигать высокую степень конверсии. Основными продуктами превращения анизол были фенол и его производные, не являющиеся целевыми продуктами процесса гидродеоксигенации. Традиционные никелевые катализаторы гидрирования (Ni/Cr₂O₃ – катализатор гидрирования бензола в циклогексан, Ni/SiO₂ – катализатор гидрирования жиров) также позволили достичь высокой степени превращения анизол, но основным продуктом реакции был циклогексанол, что указывает на неполное решение проблемы, так как необходимо не только прогидрировать основное количество ароматических соединений в бионефти, но и деоксигенировать кислородорганические соединения.

Решить данную задачу на данном этапе позволило использование в качестве активного компонента катализатора гидрооблагораживания Ni-Cu систем, которые ранее

использовались в качестве катализаторов гидрирования жиров и разложения углеводов до КВУ и водорода. Было исследовано влияние добавки меди и соотношения Ni / Cu на активность и селективность Ni-Cu / δ -Al₂O₃ образцов и обнаружено, что Ni / δ -Al₂O₃ и Ni – Cu / δ -Al₂O₃ проявляют различную селективность при конверсии аназола. Никель-медный катализаторы обладают большей активностью в гидрировании бензольного кольца анизола и реакции гидрогенолиза С-О связи, чем монометаллический Ni-катализатор.

Оптимальное соотношение между степенью конверсии и степенью деоксигенации получено при использовании образца с небольшой добавкой меди – 16%Ni2%Cu / δ -Al₂O₃. Исследования данной серии образцов методами ТПВ и РФА показали, что введение меди в никельсодержащие катализаторы приводит к образованию твердого раствора Ni_{1-x}Cu_x, что является одной из причин восстановления NiO при более низких температурах (~300°C). Таким образом, введение меди в состав никелевого катализатора позволяет восстанавливаться оксиду никеля, переводя его в активное состояние, в условиях целевого процесса. Серия NiCu/ δ -Al₂O₃ образцов с различным соотношением Ni-Cu также была протестирована в реакции гидродеоксигенации бионефти (компания VTT, Финляндия). Было показано, что с уменьшением содержания меди и увеличением содержания никеля в образце (за исключением 20.8Ni) увеличивается соотношение Н/С и О/С в продуктах реакции, при этом соотношение Н/С меняется сильнее, чем О/С. Увеличение соотношения Н/С свидетельствует о повышении активности исследуемых образцов в реакции гидрирования, тот же эффект наблюдался и при гидродеоксигенации анизола. Исследование катализаторов и продуктов реакции ГДО бионефти другими методами (ЭМВР, РФЭС, ¹H ЯМР, ЖХВР, на коксуюемость органической фазы и содержание кокса в катализаторе, выщелачивание катализатора в уксусной кислоте, растворение в растворителях, определение вязкости продуктов и др.) в целом подтвердили выявленные закономерности, полученные при исследовании продуктов конверсии анизола методом ГХ, а в случае ГДО бионефти методом элементного анализа относительно активности и стабильности серии Ni-Cu катализаторов [2].

Серия NiCu/ δ -Al₂O₃ катализаторов после реакции гидродеоксигенации бионефти была исследована с применением ряда физико-химических методов, было показано, что при восстановлении и во время реакции для всех образцов происходит изменение фазового состава и размера кристаллитов активных компонентов.

В целом сделано заключение, что, несмотря на высокую активность Ni-Cu катализаторов, нанесенных на δ -Al₂O₃, данные системы требуют дальнейшей модификации с целью повышения ее стабильности в процессе гидрооблагораживания реальной бионефти. Дальнейшая работа в данном направлении строилась на поиске более стабильных в кислых средах и при высоких температурах носителей, при этом катализатор должен сохранять стабильность при регенерации путем прокаливания на воздухе при температуре 400 – 450 °С, а также поддаваться формованию. Полученные результаты в этом направлении представлены в [3].

Литература

1. V.A. Yakovlev, S.A. Khromova, O.V. Sherstyuk, V.O. Dundich, D.Yu. Ermakov, V.M. Novopashina, M.Yu. Lebedev, O. Bulavchenko, V.N. Parmon, Catalysis Today 144 (2009) 362–366.
2. Быкова М.В., Булавченко О.А., Ермаков Д.Ю., Лебедев М.Ю., Яковлев В.А., Пармон В.Н., Катализ в промышленности. - 2010. - №5. – С.45-52.
3. M.V. Bykova, D.Yu. Ermakov, V.V. Kaichev, O.A. Bulavchenko, A.A. Saraev, M.Yu. Lebedev, V.A. Yakovlev., Applied Catalysis B: Environmental 113– 114 (2012) 296– 307



НИЗКОРАЗМЕРНЫЕ ОКСИДНЫЕ СТРУКТУРЫ И НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ МЕДИ В ЦЕОЛИТАХ И ПОРИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ МАТРИЦАХ. СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Яшник С.А., Исмагилов З.Р.

*Институт катализа им. Г.К.Борескова, СО РАН
yashnik@catalysis.ru*

Основной трудностью синтеза функциональных материалов содержащих низко-размерные оксидные кластеры и наноразмерные металлические частицы является их низкая термодинамическая устойчивость, особенно при термической обработке в восстановительных средах. Термическая обработка наноразмерных частиц, как правило, приводит к их агрегации и уменьшению удельной поверхности, вследствие чего изменяются электронные, оптические, магнитные, реакционные и другие функциональные свойства материала.

Одним из перспективных способов решения проблемы термической стабильности наноразмерных оксидных и металлических частиц переходных металлов является использование цеолитов и алюмосиликатных матриц, имеющих высокоорганизованную и пространственно-регулярную систему каналов со строго заданными размерами. В этом случае, наноструктура частиц определяется способом введения переходного металла и условиями последующей термической обработки, а размер и форма наночастиц зависит от свойств алюмосиликатной матрицы, а именно: ее химического состава, размера каналов и их пространственной упорядоченности (0D, 1D, 2D).

Примерами каталитически активных материалов с низкоразмерными оксидными структурами являются наночастицы Cu_2O в каналах ZSM-11 [1], цепочечные 1D структуры катионов Cu^{2+} и Cu^+ в каналах ZSM-5 [2,3], а также упорядоченные 2D ассоциаты ионов меди в тонких мезопорах цеолита ZSM-5 [4] (рис.1). Уникальными оптическими свойствами, проявляющимися как резонансное поглощение электромагнитного излучения в области 17500 см^{-1} , обладают металлические частицы Cu^0 размером 2-10 нм в каналах и на поверхности цеолита ZSM-5 (рис.2) [5]. Декорирование наночастиц Cu^0 тонкой пленкой оксида Cu_2O и CuO толщиной 5-10 нм (рис.2) позволяет смещать энергию плазмонного резонанса до $15800\text{-}16200 \text{ см}^{-1}$.

Функциональные материалы с низкоразмерными медь-оксидными структурами могут быть синтезированы постсинтетическим модифицированием цеолита методами ионного обмена [3], капиллярной пропитки и гидролитической поликонденсации [4]. Для получения функциональных материалов с заданным составом, структурой медь-оксидной частицы и ее локализацией в цеолите контролируют свойства предшественника частицы в растворе, варьируя, например:

- 1) химическую природу (гексааквакомплекс, аммиакат и др.),
- 2) размер ($[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{2+}$, полиядерный гидроксокомплекс, и др.)
- 3) заряд (положительно-, нуль- и отрицательно- заряженные комплексы),

а также концентрацию в растворе соли меди и реагента, вызывающего ее гидролитическую диссоциацию и поликонденсацию.

Более трудоемким методом синтеза материалов с 2D-3D медь-оксидными частицами является твердо-фазная трансформация [6,7], основанная на введении меди в состав материала на стадии синтеза алюмосиликатной матрицы. Получаемые таким образом материалы содержат преимущественно плоско-квадратные медь-оксидные частицы, размер и свойства которых можно регулировать, изменяя содержание меди [7].

Функциональные материалы с наноразмерными частицами Cu^0 могут быть получены путем газофазного или жидкофазного восстановления материалов с медь-оксидными частицами. По данным ПЭМВР частицы Cu^0 с узким распределением по размерам (3-5 нм) получают при «мягком» восстановлении 1D и 2D оксидных наноструктур ионов Cu^{2+} , локализованных в каналах цеолита (рис.2). В качестве «мягких» условий восстановления можно рассматривать низкие температуры (до 200-250°C), реагенты со слабыми восстановительными свойствами (CO , NO , др.). Повышение температуры газофазного восстановления приводит к укрупнению размера частиц Cu^0 и их стабилизации на поверхности кристаллитов цеолита.

Образование полых наночастиц CuO при окислении металлических наночастиц меди является следствием проявления наноразмерного эффекта Кирхендаля. По данным ПЭМВР частицы имеют размер 10-20 нм, поликристаллическую структуру с межплоскостными расстояниями близкими к $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$. Размером и структурой частиц можно управлять, варьируя температурный режим восстановления-реокисления.

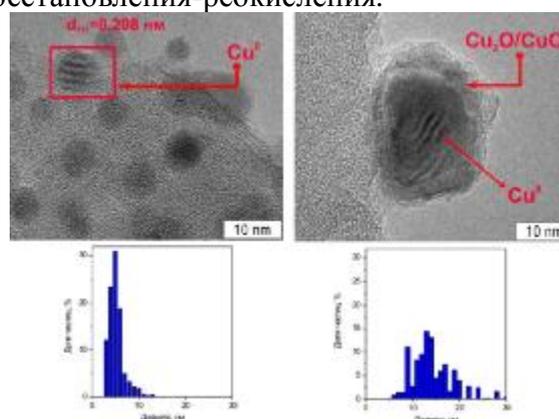
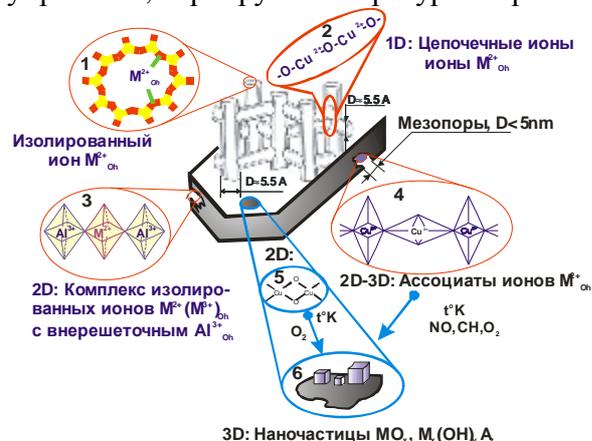


Рис. 1. Структура и локализация оксидных частиц меди различной мерности в алюмосиликатных матрицах

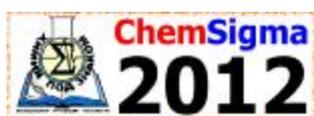
Рис. 2. Морфология, состав и размер частиц меди по данным ПЭМВР.

Использование обсуждаемого в докладе подхода дает широкие возможности для синтеза новых функциональных материалов с контролируемым размером низкоразмерных магнитно-, оптически- и каталитически активных наноструктур с широким набором характерных размеров в нанометровом диапазоне (0.5-40 нм).

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (проект 24-35).

Литература

1. Y.-J. Huang, H.P. Wang, J.-F. Lee, *Appl. Catal. B: Environ.* 2003, **40**, 118.
2. Z.R. Ismagilov, S.A. Yashnik, V.F. Anufrienko, et. al. *Appl. Surf. Sci.*, 2004, **226**, N1-3, 88.
3. S.A. Yashnik, Z.R. Ismagilov, V.F. Anufrienko, *Catal. Today*, 2005, **110**, 310.
4. O.P. Krivoruchko, T.V. Larina, R.A. Shutilov, V. Yu. Gavrilo, S.A. Yashnik, V.A. Sazonov, I. Yu. Molina, Z.R. Ismagilov, *Appl. Catal. B: Environ.* 2011, **103**, 1.
5. S.A. Yashnik, V.F. Anufrienko, V.I. Zaikovskii, V.A. Rogov, S.Ph. Ruzankin, Z.R. Ismagilov. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2008, **174A**, 177
6. S.M. Ciocilteu, M. Salou, Y. Kiyozumi, Sh. Niwa, F. Mizukami, M. Haneda, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 602
7. S.A. Yashnik, I.A. Ledenev, V.F. Anufrienko, N.T. Vasenin, L.S. Dovlitova, M. Sychev, R.V. Prihodko, Z.R. Ismagilov, V.N. Parmon. *PCCP*, 2012 (в печати).



Химическая технология

НОВЫЙ ПОДХОД К ПЕРЕРАБОТКЕ САПРОПЕЛЕЙ

Кривонос О.И., Плаксин Г.В.

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

Сапропели широко распространены на земном шаре и являются возобновляемым природным органическим сырьем. Процессы накопления сапропелей происходят в настоящее время, причем для многих водоемов они приобретают прогрессирующий характер.

Наряду с применением сапропелей в натуральном виде (сельское хозяйство, ветеринария, бальнеология) интересно применение его как сырья для химико-технологической переработки в ценные органические и углерод-минеральные продукты.

Существующие подходы к переработке сапропелей не позволяют максимально эффективно перерабатывать органическое вещество (ОВ), так как термическая переработка приводит к разрушению биологически активной составляющей сапропелей. Поэтому разработка оптимальной схемы переработки, где на первом этапе проводится извлечение термолабильной части ОВ щадящими методами и далее ОВ подвергается термическому воздействию, весьма актуальна.

В работе представлен новый подход к переработке сапропелей. На первом этапе сапропель экстрагируется суб- и сверхкритическим диоксидом углерода (СК-СО₂) и далее твердый экстрагированный остаток (ТвО) подвергается полукоксованию или терморастворению.

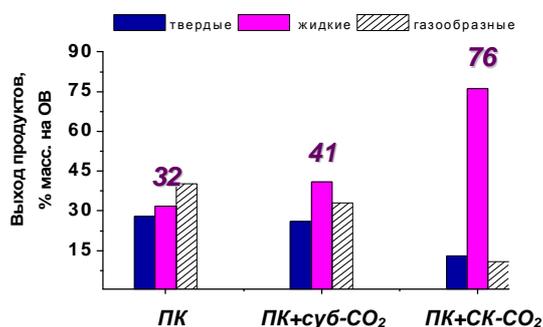


Рис. Выход продуктов полукоксования нативного сапропеля (ПК), ТвО после субкритической (ПК+суб-СО₂) и сверхкритической (ПК+СК-СО₂) экстракции.

Экстракция суб- и сверхкритическим СО₂ позволяет извлекать из ОВ сапропеля до 36 % масс. экстрагируемых веществ. Экстракты содержат аминокислоты, белки, пептиды, липиды, ферменты, а также витамины Е и В₂.

При последующей термической обработке (полукоксование (ПК)) твердого экстрагированного остатка увеличивается выход жидких продуктов пиролиза с 32 до 41 и 76 % масс. на ОВ (рис.). По данным ГХ-МС, ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии состав жидких продуктов полукоксовании ТвО, представлен декагидронафталином (цис- и транс-), предельными и непредельными углеводородами С₁₂-С₂₄, в то время как смолы нативных сапропелей содержат, главным образом, фенол и его производные, азотсодержащие соединения (пиррол, пиридин

и их производные).

Методами адсорбции, электронной микроскопии показано, что СК-экстракция приводит к увеличению суммарного объема пор в твердых пористых продуктах полукоксования ТвО с 0,513 до 0,815 см³/г.



ТЕРМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ КРЕКИНГА НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Доронин В.П.

*Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук
(ИППУ СО РАН) Россия, 644040, г. Омск, Нефтезаводская, 54*

В составе большинства современных нефтеперерабатывающих заводов используется каталитический крекинг как один из основных процессов углубления переработки нефти, при этом доля бензина с установок крекинга составляет до 50 % от всего бензинового фонда предприятия.

Вследствие ужесточения экологических требований к моторным топливам (в т. ч. бензину), содержание сернистых соединений в них должно снижаться. Основным источником серосодержащих соединений в товарном бензине является бензин каталитического крекинга, на долю которого приходится более 90 % серы.

Основным процессом, позволяющим осуществлять очистку от соединений серы на 90 % и более, является глубокая гидроочистка сырья или бензина крекинга. Главным недостатком гидроочистки бензина крекинга является снижение октанового числа получаемого продукта в результате гидрирования олефинов, сконцентрированных в легких фракциях. Для получения бензина с содержанием серы менее 10 ppm необходимо увеличение жесткости процесса гидроочистки, приводящее к уменьшению периода межрегенерационных пробегов катализатора и снижению выходов гидрогенизата.

В последнее десятилетие развивается метод, основанный на создании специальных композиций катализаторов крекинга, способствующих снижению содержания сернистых соединений в бензиновой фракции. Использование указанных катализаторов снижает содержание серы в бензине крекинга на 20 – 30 % мас. При последующей гидроочистке полученного бензина это позволяет увеличить межрегенерационные пробеги катализатора, уменьшить снижение октанового числа бензина и увеличить отбор гидрогенизата.

При разработке указанных композиций катализатора необходимо иметь обоснованные представления об основных направлениях и механизмах превращений соединений серы сырья в условиях процесса крекинга.

В работе изучены основные направления превращения сульфидных и тиофеновых соединений, а также способы воздействия на селективность образования сероводорода при их крекинге в присутствии углеводородов различного строения и варьировании условий осуществления процесса.

По наблюдаемым продуктам основными направлениями превращения 2-метилтиофена в условиях термического и каталитического крекинга смеси «2-метилтиофен + н-ундекан» являются: 1) образование сероводорода, 2) деалкилирование до тиофена, 3) изомеризация в 3-метилтиофен и 4) процессы алкилирования и конденсации с образованием алкилтиофенов, бензотиофенов и дибензотиофенов.

Скорости термических превращений по первым трем указанным направлениям существенно меньше, чем каталитических. Скорость целевой реакции образования сероводорода при каталитических превращениях примерно на 3 порядка превышает соответствующее значение при термических превращениях.

Показано определяющее влияние реакций переноса водорода с образованием гидро-тиофенов на степень превращения тиофеновых соединений в сероводород. Регулирование вклада указанных реакций может быть осуществлено двумя методами: - увеличением [H]-донорной активности углеводородов, содержащихся в сырье крекинга; - увеличением активности катализатора в данных реакциях.

Увеличение [H]-донорной активности в ряду арены < n-алканы < нафтены на примере кумола < n-ундекана < декалина приводит к возрастанию степени превращения тиофеновых соединений и селективности образования сероводорода. Полученные результаты при крекинге модельного сырья позволили оптимизировать состав реального сырья крекинга с целью снижения содержания сернистых соединений в бензине крекинга. Так показано, что компаундирование негидроочищенного вакуумного газойля (содержание серы 0,93 % мас.) с высоким содержанием ароматических структур и остатка гидрокрекинга (содержание серы 0,04 % мас.) богатого углеводородами парафино-нафтенового ряда в соотношении 1 : 1 позволяет получать бензин с содержанием сернистых соединений ниже рассчитанного по аддитивности на 40 мас. %.

Таблица 1. Облагораживание низкосортных бензинов (450 °С, катализатор : сырьё = 4)

Компоненты	Смесь бензина коксования и прямогонного бензина (мас-совое соотношение 1:2)	Получаемый после облагораживания бензин
Олефины, % мас.	8,3	1,0
Нафтены, % мас.	35,4	21,0
Арены, % мас.	3,0	12,4
Сернистые соединения, ppm S	820	30

Полученные данные о влиянии реакций переноса водорода на совместные превращения углеводородов и сернистых соединений позволили разработать способ облагораживания низкосортных прямогонного бензина и бензина коксования без использования молекулярного водорода. Совместное превращение фракции 62 – 85 °С прямогонного бензина и бензина коксования в условиях каталитического крекинга позволяет осуществить насыщение непредельных соединений и значительно снизить содержания серы в получаемом бензине (Таблица 1).

Изучено влияние кислотно-основных свойств добавок на содержание сернистых соединений в жидких продуктах крекинга (в т. ч. бензине крекинга). Увеличение общей кислотности, исследованной методом ТПД-аммиака, добавки приводит к уменьшению содержания сернистых соединений в жидких продуктах крекинга, а присутствие только основных центров – к увеличению. Совместное присутствие обоих типов центров в структуре смешанных Mg,Al- и Zn,Mg,Al- оксидов позволяет достигать меньшего содержания сернистых соединений в жидких продуктах крекинга.

Устные доклады



Углеродные и неорганические материалы

КИНЕТИКА МОБИЛИЗАЦИИ А-ТОКОФЕРОЛА НА КЛИНОПТИЛОЛИТОВОМ ТУФЕ

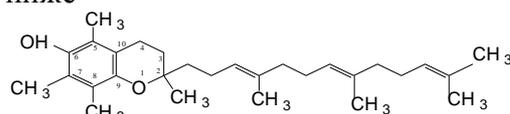
С.Ю. Васильева^а, Д.Л. Котова^а, А.В. Зенищева^а, Б.Н. Бекетов^б
sv_vasileva@mail.ru

^а*Воронежский государственный университет, химический факультет*
394006, Воронеж, Университетская площадь, 1

^б*Тюменская медицинская академия*
625023, г. Тюмень, ул. Одесская, д. 54

Разработка научных представлений о сорбционной способности природных цеолитовых туфов по отношению к биологически активным веществам – одна из актуальных проблем аналитической химии сорбционных процессов. Одним из биологически активных препаратов, представляющих интерес, благодаря его действию на организм, является витамин Е (α -токоферол) [1]. Целью исследования явилось изучение кинетики сорбции витамина Е на клиноптилолитовом туфе.

В работе использовали витамин Е фирмы Sigma (Германия). Структурная формула α -токоферола представлена ниже



Исследовали кинетику сорбции α -токоферола из этанольного раствора на цеолитовом туфе Люльинского месторождения Приполярного Урала Югры, основным породообразующим минералом которого является клиноптилолит (68%). Установлено, что на исходном клиноптилолитовом туфе витамин Е не сорбируется. Известно [2,3], что кислотная активация сорбентов приводит к декатионированию и растворению тетраэдрического алюминия в решетке, что способствует увеличению удельной поверхности, размера пор и снижению электроотрицательности каркаса сорбента. Сорбции α -токоферола изучали на активированном 4,0 М HCl сорбенте из растворов с концентрациями 0,140 ммоль/дм³, 0,70 ммоль/ дм³ и 1,60 ммоль/дм³, которые соответствовали линейному участку на изотерме адсорбции. Обработка сорбента 4,0 М HCl приводит к изменению соотношения Si/Al от 3,9 до 10,5 и образованием силанольных групп, при этом кристалличность структуры не изменяется [4]. Экспериментальные кривые представлены в виде зависимости степени завершенности процесса (α) от времени (τ) (рис.1):

$$\alpha = Q_{\tau} / Q_{\infty}, \quad (1)$$

где Q_{τ} - количество сорбированного α -токоферола за время τ , ммоль/г; Q_{∞} - количество сорбированного α -токоферола за время установления равновесия в системе клиноптилолитовый туф - спиртовой раствор α -токоферола, ммоль/г.

На ИК спектре клиноптилолитового туфа адсорбция витамина Е отражается в появлении полос поглощения в области 3000-2800 см⁻¹ и при 1420 см⁻¹, характеризующих валентные и деформационные колебания C-CH₃ и C-CH₂ – групп. Максимум при 1120 см⁻¹ отвечает колебаниям C-O-C связи в ароматическом кольце. Колебания ароматического кольца проявляются при 1540 см⁻¹. Образование водородной связи между OH-группой молекулы α -токоферола и силанольной группой сорбента отмечается появлением максимума поглощения при 3440 см⁻¹.

Показано, что концентрация витамина Е в растворе влияет на скорость протекания процесса (рис.1). При сорбции α -токоферола из раствора с концентрацией 0,140

ммоль/дм³ равновесие в системе устанавливается примерно в два раза быстрее (8 часов), чем при сорбции из более концентрированных растворов (15 часов). Меньшая скорость сорбции отмечается в начальный момент времени. Экспериментальные данные, представленные в координатах $-\lg\alpha - \tau$ указывают на протекание процесса в две стадии (рис.2). Большее влияние концентрации на скорость процесса проявляется на второй стадии процесса.

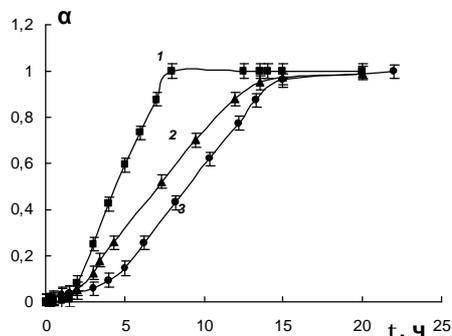


Рис.1. Кинетические кривые зависимости степени завершения процесса от времени при сорбции α -токоферола из растворов с концентрациями: 1- 0,140 ммоль/дм³, 2 - 0,70 ммоль/ дм³, 3 - 1,60 ммоль/дм³

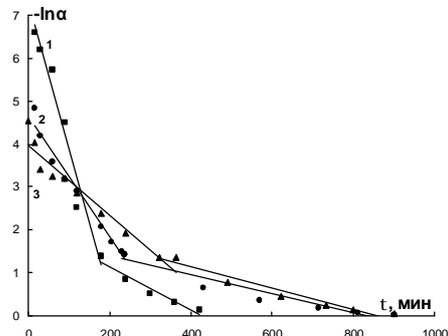


Рис.2. Кинетические кривые зависимости $-\ln\alpha - \tau$ (1- $c=0,140$ ммоль/ дм³, 2- $c=0,70$ ммоль/ дм³, 3- $c=1,60$ ммоль/ дм³)

Линейная зависимость на кинетических кривых в координатах $\alpha - \sqrt{t}$ для начального участка кинетической кривой, а также результаты, полученные методом прерывания, являются надежным критерием внутридиффузионного механизма кинетики.

Расчет эффективных коэффициентов диффузии витамина Е в матрицу сорбента проводили с учетом начального хода кинетических кривых. Для начального этапа процесса использовали асимптотическое выражение функции $\alpha(\tau)$:

$$a = 6 \left(1 + \frac{\bar{V} * \bar{C}_0}{VC} \right) \sqrt{\frac{D_{эф} t}{pr^2}} \quad (2)$$

где \bar{V} – объем сорбента, дм³, V- объем раствора, дм³, \bar{C}_0 -концентрация витамина Е в сорбенте ммоль/ дм³, C_0 – исходная концентрация, ммоль/ дм³.

При сорбции α -токоферола из растворов с концентрациями $c=0,140$ ммоль/ дм³, $0,70$ ммоль/ дм³ и $1,60$ ммоль/ дм³ значения эффективных коэффициентов диффузии составили соответственно $14,6 \cdot 10^{-18}$ м²/с, $36,3 \cdot 10^{-18}$ м²/с и $32,3 \cdot 10^{-18}$ м²/с.

Таким образом, кинетика сорбции α -токоферола из спиртового раствора на клиноптилолитовом туфе протекает в две стадии, на начальном этапе процесс лимитируется внутридиффузионным механизмом.

Литература

1. B.S. Chu, B.S. Baharin, Y.B. Chu Journal of Food Engineering 2004. V.62. P. 97–103
2. Garcia-Basabe Y., Rodriguez-Iznaga I., Louis-Charles M. et al. Micropor. Mesopor. Mater. 2010. V. 135. P. 187.
3. Dyer A. Radioanal. And Nucl. Chem. Lett. 1992. V.6, № 1. P. 47-62.
4. Котова Д.Л., До Тхи Лонг и др. Журн. Физ. Химии 2011. 85. №12. с. 1-5

ГАЗОФАЗНОЕ НИТРИДИРОВАНИЕ СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Гуляева Ю.К.*, Сукнев А.П., Паукитис Е.А., Бальжинимаев Б.С.

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

*gulyaeva@catalysis.ru

Известно, что при высокотемпературном газофазном нитрировании твердых силикатных материалов происходит замещение атомов кислорода решетки на атомы азота, и, как следствие, нитрированные материалы приобретают новые свойства. Например, нитрированные цеолиты обладают основными свойствами, благодаря чему могут быть использованы в качестве твердых основных катализаторов [1]. С точки зрения катализа особый интерес представляют стекловолоконистые силикатные материалы, обладающие очевидными преимуществами, такими как высокая термическая стабильность, механическая прочность, хорошие гидродинамические свойства и др. [2]. В данной работе предпринята попытка нитрировать силикатные стекла, что могло бы дать возможность использования стекловолоконистых материалов в основном катализе.

Исследовались три типа стекловолоконистых силикатных материалов, модифицированных цирконием (Zr-Si), алюминием (Al-Si) и редкоземельными металлами (REM-Si). Нитрирование образцов проводилось газообразным аммиаком в диапазоне температур от 400°C до 700°C. Идентификацию различных NH_x -групп проводили методом ИКСДО (инфракрасная спектроскопия диффузного отражения) в сочетании с H/D обменом с дейтерированным аммиаком.

Согласно данным ИКСДО (Рис. 1а), нитрированные образцы содержат аминные ($3280\text{--}3500\text{ см}^{-1}$), а также гидроксильные ($3600\text{--}3660\text{ см}^{-1}$) группы. Все три типа силикатных материалов нитрируются приблизительно одинаковым образом, хотя при переходе от Zr-Si стекла к REM-Si полосы, относящиеся к колебаниям NH_2 -групп, а также полоса силанольных групп сдвигаются в область более высоких частот.

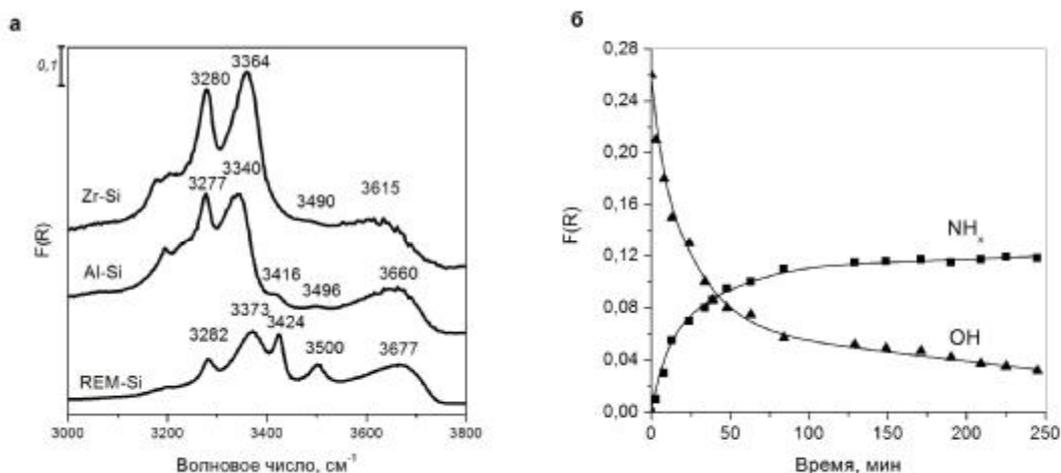


Рис. 1. Спектры ИКСДО нитрированных стеклотканей различного состава (а); зависимость интенсивности полосы поглощения 3275 см^{-1} (NH_x) и 3600 см^{-1} (OH) от времени в процессе нитрирования Zr-Si стекла (б).

Это можно объяснить тем, что из-за стерических затруднений взаимодействие ОН групп выражено в большей степени в Zr-Si стеклах, чем в REM-Si [3].

Кинетика нитрирования и гидролиза NH_x -групп (обратная реакция) исследовалась методом ИКСДО *in situ* с использованием проточной высокотемпературной кюветы. Несмотря на высокие температуры оба процесса протекают медленно (Рис. 1б). Согласно нашим оценкам, скорости этих процессов лимитируются не диффузией молекул аммиака или воды в объеме стекла, а собственно химическими реакциями между аммиаком и силанольными группами (в случае гидролиза – между водой и аминными группами). Для объяснения наблюдаемых кинетических зависимостей была использована концепция напряженных силоксановых мостиков [4-5]. Такие мостики могут образовываться в ходе дегидроксилирования двух соседних силанольных групп при температурах выше 400°C и характеризуются более острым углом Si-O-Si в сравнении с аналогичными углами в правильном тетраэдре. Напряженный кислород в этих центрах является очень реакционноспособным и хемосорбирует такие молекулы, как H_2O , NH_3 , CH_3OH [4-5]. В случае аммиака происходит разрыв N-H связей в адсорбированных молекулах аммиака, и образуются силанольная Si-OH и аминная Si-NH₂ группы. Образование же мостиковых Si-NH-Si групп происходит при взаимодействии соседних Si-NH₂ и Si-OH групп. Концентрация центров, включающих в себя напряженный кислород, очень мала, что объясняет низкую скорость нитрирования силикатных стекол.

Литература

1. M. Srasra, S. Delsarte, E.M. Gaigneaux, *J. Phys. Chem. C* 2010, **114**, 4527.
2. B.S. Bal'zhinimaev, E.A. Paukshtis, S.V. Vanag, A.P. Suknev, A.N. Zagoruiko, *Catal.Today* 2010, **151**, 195.
3. Yu.K. Gulyaeva, A.P. Suknev, E.A. Paukshtis, B.S. Bal'zhinimaev *J. Non-Cryst. Solids* 2011, **357**, 3338.
4. B.A. Morrow, I.A. Cody, S.M. Lee, *J. Phys. Chem.* 1975, **79**, 2405.
5. B.C. Bunker, D.M. Haaland, K.J. Ward, T.A. Michalske, J.S. Binkley, C.F. Melius, C.A. Balfe, *Surf. Sci.* 1989, **210**, 406.

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК SiC_xN_y , ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СМЕСИ БИС(ТРИМЕТИЛСИЛИЛ)ЭТИЛАМИНА И ГЕЛИЯ

Ермакова Е.Н., Косинова М.Л., Румянцев Ю.М.

ИНХ СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 3 ermakova@niic.nsc.ru

Карбонитрид кремния – материал, сочетающий в себе широкий спектр уникальных свойств, позволяющих применять его в различных областях техники. Известно, что пленки SiC_xN_y обладают такими функциональными характеристиками, как высокая твердость и химическая устойчивость. Кроме того, они являются прозрачными в инфракрасной и видимой областях спектра.

Тонкие пленки SiC_xN_y были синтезированы методом плазмохимического осаждения при пониженном давлении из смеси гелия и бис(триметилсилил)этиламина $\text{EtN}(\text{SiMe}_3)_2$ – нового соединения, содержащего в своей молекуле необходимые элементы Si, C и N. Температуру осаждения варьировали в широком диапазоне (100-

700 °С). Полученные пленки были изучены с использованием комплекса физико-химических методов. Для определения типа присутствующих связей и химического состава использовали методы ИК-, КР- и энергидисперсионной спектроскопии (ЭДС), оптические свойства пленок изучались с помощью эллипсометрии и спектрофотометрии на отражение и пропускание, морфологию поверхности изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Анализ ИК-спектров показал, что помимо ожидаемых связей Si-C, Si-N, C-N и Si-O в пленках присутствуют также связи C-H, N-H, Si-H, исчезающие при температуре синтеза выше 500 °С. Методом ЭДС показано, что в зависимости от условий синтеза в полученных пленках содержатся элементы Si, C и N в различных соотношениях, а также O в качестве примеси. Содержание C, с температурой синтеза изменяется в интервале между 30 и 75 ат. %, проходя через минимум при температуре 500 °С, что, по-видимому, связано с различным состоянием углерода в низкотемпературных и высокотемпературных пленках. Об этом же свидетельствует и появление мод D (1350 см⁻¹) и G (1560-1600 см⁻¹) в КР-спектрах высокотемпературных пленок SiC_xN_y, указывающих на наличие фазы графита. Скорость роста пленок уменьшалась при увеличении температуры от 100 до 500 °С, а затем медленно увеличивалась при T > 500 °С, что также может указывать на изменение механизма роста пленок. По данным СЭМ полученные пленки обладают гладкой однородной поверхностью.

Были определены показатель преломления и коэффициент пропускания пленок, а также оценена ширина запрещенной зоны для синтезированных образцов SiC_xN_y. Показано, что при изменении температуры осаждения происходит изменение оптических свойств пленок: рост температуры синтеза в интервале 100-500 °С приводит к увеличению значения показателя преломления от 1,5 до 1,9. Наибольший коэффициент пропускания составил 96% в области 600-2000 нм для пленки, синтезированной при 100 °С, и уменьшался при увеличении температуры синтеза, что также может быть связано с появлением в высокотемпературных пленках фазы графита.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 10-07-00274-а.

СИНТЕЗ И ПОДГОТОВКА УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СОСТАВЕ НАНОКОМПЗИТОВ

Е. А. Жукова^{а,б}, И. А. Стрельцов^а, И. В. Мишаков^{а,б}, А. А. Ведягин^{а,б}

^а *Институт Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

^б *Новосибирский Государственный Технический Университет, Новосибирск, Россия*

katizu@mail.ru

На сегодняшний день нанотехнологии стремительно отвоёвывают своё место во всё более разнообразных отраслях промышленности, не прекращая удивлять исследователей своими необычными эффектами [1]. Не для кого не секрет, что уже сегодня многие строительные компании, с целью увеличения прочности бетонов, используют углеродные нановолокна (УНВ) в качестве армирующего элемента [2]. Однако, для того чтобы УНВ полноценно проявили свои свойства, необходима определённая техно-

логия предварительной подготовки и введения модификатора, с целью получения устойчивых высокодисперсных суспензий и достижения равномерного распределения в объёме композитной матрицы (полимеров, бетонов).

На данный момент нами разработан ультразвуковой метод получения катализаторов синтеза углеродных нановолокон [3]. Суть метода заключается в ультразвуковой возгонке растворов солей с последующим испарением влаги и улавливанием полученных микрочастиц (Рис. 1.). Данный метод приготовления катализаторов позволяет получать УНВ с достаточно узким распределением по диаметру, что, несомненно, положительно сказывается на возможности введения подобных волокон в модифицируемые материалы с минимальным предварительным воздействием. Тем не менее, требуется дальнейшая разработка способа получения однородных УНВ материалов в укрупненном масштабе.

С другой стороны, в процессе традиционного синтеза таких материалов на первый план выходит проблема вторичной агломерации волокон с образованием достаточно крупных «клубков», что препятствует прямому применению синтезируемых наноматериалов в большинстве областей.

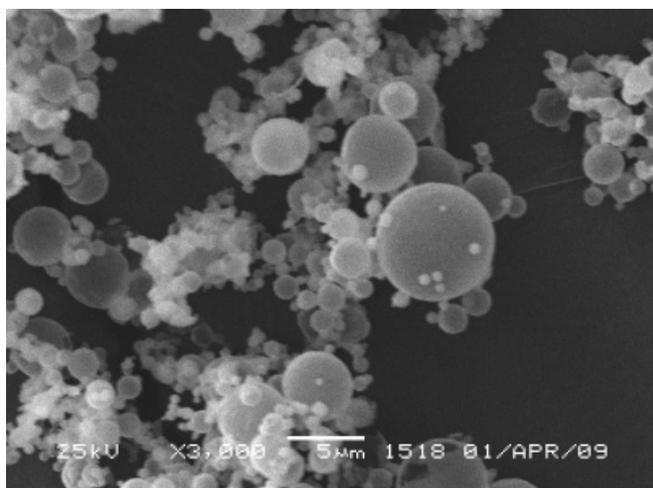


Рис. 1. Микроснимок образца катализатора, полученного ультразвуковым методом. Данные сканирующей электронной микроскопии.

В качестве возможных вариантов предварительного воздействия на агломераты УНВ (Рис. 2.) , были исследованы следующие методы:

- Кипячение в азотной кислоте (отмывка частиц катализатора);
- Чередование циклов заморозки и разморозки суспензии УНВ/ H_2O в жидком азоте;
- Обработка ультразвуком;
- Механический размол (растирание в ступке и дробление в планетарной мельнице);

Наиболее эффективным из вышеперечисленных способов оказался механический размол. Однако в данном случае встаёт вопрос о сохранении целостности структуры волокон. В связи с этим, наиболее перспективным представляется метод предварительного ультразвукового воздействия.

В докладе будет обсуждаться способ приготовления устойчивых водных суспензии углеродных нановолокон различной структуры, используемых в качестве растворов затворения цементного теста и бетона. Также будут представлены результаты исследо-

ваний физико-механических свойств данных материалов, модифицированных с использованием УНВ.

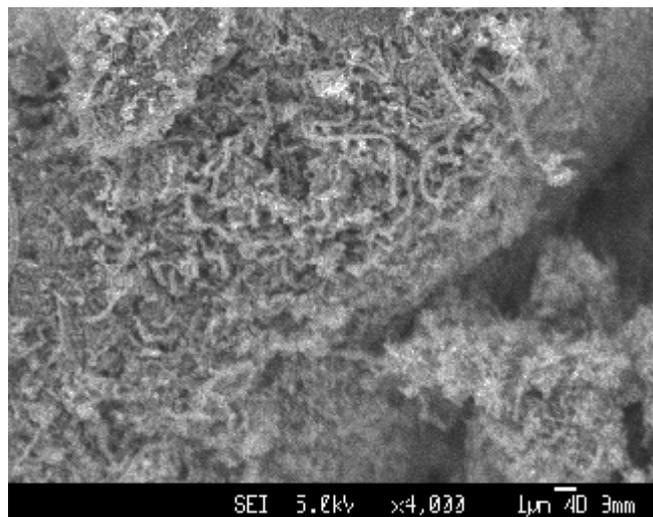


Рис. 2. Агломерат перистых углеродных нановолокон. Данные метода сканирующей электронной микроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (проект № МК 3711.2011.3) и ОХНМ РАН (проект № 5.2.2).

Литература

1. С. В. Мищенко, А. Г. Ткачёв, *Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение*. – М.: Машиностроение 2008, 320.
2. И. А. Стрельцов, И. В. Мишаков, А. А. Ведягин, Р. А. Буянов, *Цемент и его применение, в печати*
3. А. А. Ведягин, И. В. Мишаков, И. А. Стрельцов, Е. А. Жукова, Р.А. Буянов, *Химия и химическая технология* 2011, **54 (5)**, 101.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА НА ПРОЧНОСТЬ ГЕЛЕВЫХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ ПВС

Кохановская О.А., Раздьяконова Г.И.

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

Одними из перспективных современных материалов являются гелевые матрицы на основе поливинилового спирта (ПВС). Они перспективны для повышения устойчивости противofильтрационных элементов гидротехнических сооружений водохранилищ, расположенных в районах вечной мерзлоты, изоляции водопритоков, укрепления устья скважин при добычи нефти [1].

Управление их механическими свойствами обычно осуществляется введением в них различных наполнителей, которые позволяют повысить их прочность в несколько раз [2]. Введение в гелевые матрицы технического углерода перспективно, поскольку он доступен, является продуктом крупнотоннажного синтеза, и обладает развитой структурой. Однако, промышленные марки технического углерода содержат мало функциональных групп, способных образовывать с ПВС дополнительные связи, поэтому в данном исследовании проведено модифицирование технического углерода марки П514 с целью накопления хинонных групп. Для этого применили два способа: пропитку раствором п-хинона концентрацией 0,2-0,5 мг-экв/г и жидкофазное окисление пероксидом водорода H_2O_2 концентрацией 5-25%. С ростом содержания хинонных групп на углеродной поверхности ожидали увеличение прочности наполненного композита за счёт водородного связывания гидроксильных групп ПВС с ними.

В качестве объекта исследования использовались гидрогелевые матрицы на основе поливинилового спирта, наполненные дисперсным техническим углеродом (НГГ ПВС), и содержащие 5% ПВС, 1% H_3BO_3 , выступающей в роли структурообразователя, 5% технического углерода и 89% H_2O [3].

Концентрацию функциональных групп (фенольных, карбоксильных и хинонных) определяли титриметрическими методами [4,5]. Прочность НГГ ПВС определяли с помощью ротационного вискозиметра Реотест-2 при одинаковой скорости сдвига 1312 с^{-1} .

Действительно, по сравнению с немодифицированным техническим углеродом П 514 (прочность НГГ ПВС 0,21 Па·с) наблюдали увеличение прочности НГГ ПВС при введении образцов технического углерода модифицированных пероксидом водорода (образца 1) и раствором п-хинона (образца 2) (рис. 1), что связано с ростом водородного связывания ПВС по дополнительным хинонным группам углеродной поверхности.

Различия в прочности образцов 1 и 2, имеющих одинаковое количество хинонных групп, вероятно, связаны с большей доступностью хинонных групп образца 2 по сравнению с образцом 1 макромолекулам ПВС. Расчёт показывает, что при внесении из пропиточного раствора на углеродную поверхность П 514 0,5 мг-экв/г п-хинона его молекулы при однородном распределении удалены друг от друга на расстояние одного бензольного кольца, тогда как при окислительной модификации хинонные группы удалены друг от друга на расстояние 13-15 бензольных колец. В первом примере возможно образование множества водородных связей между кислородными атомами п-хинона и ПВС, что приводит к изменению конформации адсорбата от глобулы до спирали. На возможность такого процесса указывает увеличение толщины слоя ПВС на поверхности технического углерода в 4 раза, рассчитанное из адсорбционных данных. Во втором примере - число водородных связей между ПВС и хинонными группами значительно меньше и перехода конформаций не наблюдали.

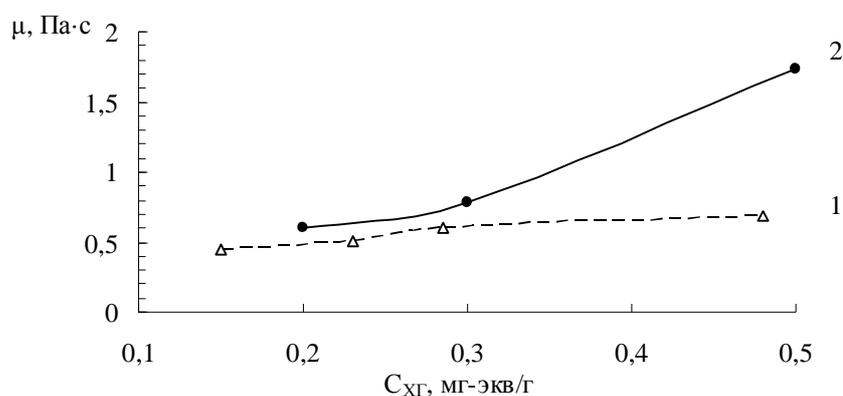


Рис. 1. Зависимость прочности НГГ μ от концентрации хинонных групп $C_{ХГ}$ на поверхности технического углерода П514, модифицированного пероксидом водорода (1) и п-хиноном (2)

Таким образом, для получения прочных гелевых матриц на основе ПВС предпочтительно их наполнение техническим углеродом, модифицированным п-хиноном. Это позволило повысить прочность НГГ ПВС в 3-9 раз по сравнению с гидрогелями, наполненными немодифицированным углеродом.

Литература

1. Л.К. Алтунина, В.А. Кувшинов, Л.А. Стасьева, С.Н. Долгих, Г.А. Мельник, *Пат. РФ № 2276703*. 2006
2. X. Tong, J. Zheng, Y. Lu, Z. Zhang, H. Cheng, *Materials Letters* 2007, **61**, 1704.
3. Л.К. Алтунина, В.А. Кувшинов, Л.А. Стасьева, В.А. Лихолобов, Г.И. Раздьяконова, О.А. Кохановская, *Пат. РФ № 2382138*. 2010
4. Н.Р. Воеhm, *Carbon* 1994, **5**, 759.
5. О.А. Кохановская, *Матер. 1-й Всероссийской научной конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов»* НСб.: ИК СО РАН, 2009, 200.

КАРБОНИЗАЦИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИДРОЛИЗНЫМ ЛИГНИНОМ ПЕКОВ

Красникова О.В.^а, Диковинкина Ю.А.^а, Андрейков Е.И.^а, Долбилов М.А.^б

^а Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, 620990, г. Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, 22 / Академическая, 20

^б Уральский ЦКП «Современные нанотехнологии» Институт естественных наук УрФУ, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 48а

Совместная карбонизация каменноугольного пека с лигнином позволяет утилизировать отработанный гидролизный лигнин и получить модифицированные углеродные материалы. В отличие от работы [1], в которой карбонизовали смесь каменноугольного пека и лигнино-кремниевый композит из рисовой шелухи, в данной работе перед карбонизацией предварительно проводили термообработку смесей лигнина с каменноугольным и нефтяным пеками в интервале температур 320-350°C. Исходные смеси, а также смеси после термообработки, карбонизовали путем нагрева со скоростью 5 град/мин до температур 440 и 800°C. Для изучения процесса карбонизации использовали метод термогравиметрии, для исследования морфологии фаз полированную поверхность коксов исследовали с помощью поляризационной оптической микроскопии.

Показано, что морфология коксов, полученных карбонизацией модифицированных пексов гидролизным лигнином, значительно отличается от морфологии коксов из исходных каменноугольного и нефтяного пексов. На рис.1 приведены микрофотографии коксов, полученных при 440 и 800°C из исходного и модифицированного лигнином без термообработки (соотношение пек:лигнин=87:13) каменноугольного пека. На микрофотографии кокса из каменноугольного пека (рис.1,а) наблюдаются мезофазные образования с мелкими частицами (нерастворимая в хинолине α_1 -фракция каменноугольного пека) по краям. При карбонизации модифицированного пека без термообработки

(рис.1, в) наблюдаются сферические структуры мезофазы размером до 14 мкм и множество мезофазных частиц размером 1-3 мкм. Карбонизация чистого каменноугольного пека при 800°С приводит к образованию кокса с мелкозернистой структурой (рис.1,б), карбонизация модифицированного пека без термообработки приводит к образованию крупнозернистой структуры (рис.1,г).

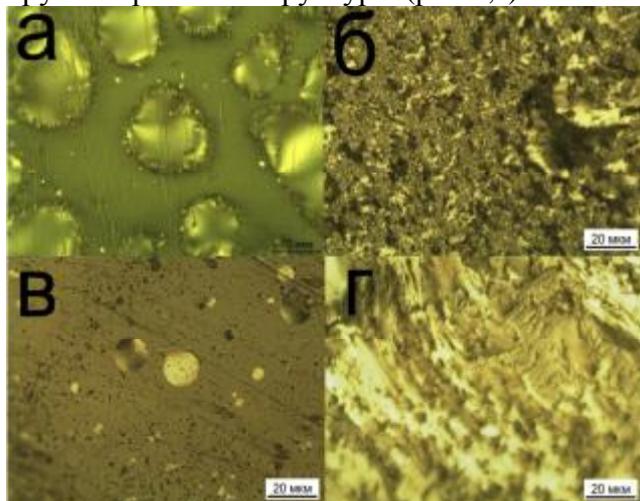


Рис. 1. Оптические микрофотографии коксов из чистого (а, б) и модифицированного лигнином без термообработки (в, г) каменноугольного пека, полученных при температуре карбонизации 440 (а, в) и 800°С (б, г)

На рис.2 приведены оптические микрофотографии коксов из смеси каменноугольный пек:лигнин=87:13, термообработанной при 350°С в течение 2 ч. При 440°С наблюдаются крупные сферические частицы мезофазы правильной формы размером до 20-40 мкм. При 800°С образуется кокс преимущественно анизотропной структуры.

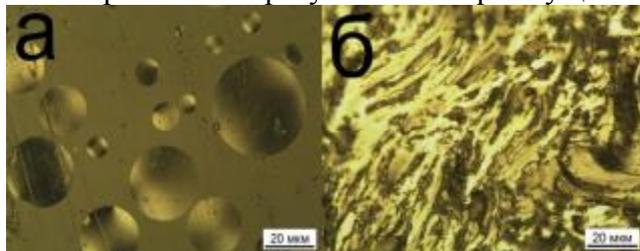


Рис. 2. Оптические микрофотографии коксов из предварительно термообработанной смеси каменноугольный пек:лигнин, полученных при температуре карбонизации 440 (а) и 800°С (б)

Выход кокса по данным термогравиметрии при 800°С из исходного каменноугольного пека составляет 31%, из смеси каменноугольный пек:лигнин=87:13 без термообработки – 40%, из предварительно термообработанной (350°С, 2 ч) смеси такого же исходного состава - 46% масс.

Таким образом, модификация пеков лигнином позволяет не только утилизировать лигнин, но и получать пеки с новыми свойствами, при карбонизации которых могут быть получены углеродные материалы с различной структурой.

Литература

1. Q. Lin, H. Tang, Ch. Li, L. Wu, *J.Anal.Appl.Pyrolysis* 2011, **90**, 1.

ПОЛУЧЕНИЕ СИЛИКАТНЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ДИСПЕРГАЦИИ

Мельгунова Е.А., Шмаков А.Н., Мельгунов М.С.

ИК СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5

В работе рассмотрена возможность синтеза силикатных и элемент-силикатных мезопористых мезофаз при помощи метода ультразвуковой диспергации (УД) синтетического раствора, без применения гидротермальной обработки материала.

В 1992 г. был открыт новый класс материалов, которые могут быть названы мезопористыми мезофазными материалами (МММ) [1, 2]. Они имеют уникальные геометрические и физико-химические свойства и сочетают особенности пространственной организации жидких кристаллов и текстуры твёрдых пористых материалов. МММ имеют однородные по диаметру поры, которые объединены в надмолекулярную решётку с единой регулярной геометрией. Для подобных материалов характерны высокие удельные значения поверхности (до 1500 м²/г) и объём пор (до 1.5 см³/г). Кроме того, МММ обладают высокой термо- и гидротермостабильностью.

Обычно МММ получают в ходе автоклавной гидротермальной обработки, что существенно удорожает синтез. В последнее время в связи с повышенным интересом к получению тонких мезопористых плёнок начали развиваться альтернативные методы приготовления МММ. К одному из таких методов относится evaporation induced self-assembly (EISA), заключающийся в формировании дисперсного материала при достижении предельной растворимости компонентов в результате испарения инертного растворителя [3–8]. Другим новым методом приготовления материалов является ультразвуковая диспергация и сушка, применявшаяся для синтеза силикатных наносфер, пористых наночастиц MoS₂, Ni и др. [9–11]. Особый интерес представляло исследование комбинации методов EISA и ультразвуковой диспергации для синтеза МММ.

В данной работе, исследовано влияние состава исходной смеси на текстурные и структурные характеристики силикатных и элемент-силикатных материалов, полученных ультразвуковой диспергацией растворов, содержащих исходные компоненты синтеза. Проведено сравнение полученных материалов с материалами, синтезированными при обычных условиях при которых синтезируются подобные структуры.

Синтез проводили путём УД спиртового раствора силиката натрия в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ), в роли которых выступали триблоксополимеры Pluronic P123 и Pluronic F127. рН исходной смеси перед началом УД составлял 1 ÷ 3. В работе варьировали состав исходной синтетической смеси и подбирали условия синтеза. После УД полученный аэрозоль улавливали электростатическим фильтром и прокаливали при 550 °С для удаления ПАВ. Текстурные характеристики материала (площадь удельной поверхности, объём и размер пор) исследовали на приборе Autosorb 6В (Quantachrome). Структурные характеристики исследовали по малоугловой диффракции синхротронного излучения с длиной волны $\lambda = 0.154$ нм в Сибирском центре синхротронного излучения (СИ) в Институте ядерной физики города Новосибирска.

Литература

1. С. Т. Kresge, М. Е. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* 1992, **359**, 710.

2. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, *A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates* 1992, **114**, 10834.
3. M. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc* 1994, **116**, 7941.
4. J. Liu, J. R. Bontha, A. Y. Kim and S. Baskaran, *Microporous and Macroporous Materials (Materials Research Society Symposium Proceedings)* 1996, **431**, 245.
5. H. Yang, N. Coombs, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.* 1998, **8**, 1205.
6. M. Ogawa, N. Masukawa, *Microporous Mesoporous Mater.* 2000, **38**, 35.
7. D. Zhao, P. Yang, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* 1999, **11**, 1174.
8. S. Besson, T. Gacoin, C. Jacquiod, C. Ricolleau, D. Babonneau, J. P. Boilot, *J. Mater. Chem.* 2000, **10**, 1331.
9. W. H. Suh, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc* 2005, **127**, 12007.
10. S. E. Skrabalak, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc* 2005, **127**, 9990.
11. B. Xia, I. W. Lenggoro, K. Okuyama, *J. Mater. Sci.* 2001, **36**, 1701.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА ЛИГНИНА

Хитрин С.В., Метелева Д.С.

*ФГБОУ ВПО "Вятский государственный университет"
Россия, Киров, ул. Московская д. 36
d.s.metelyova@live.ru*

Лигнин – возобновляемый углеродсодержащий ресурс. Одним из возможных путей его использования¹ является применение в качестве сорбента. С целью повышения сорбционной активности углеродсодержащих материалов применяется его термическая обработка – карбонизация.

В данной работе исследовалось изменение свойств лигнина при термической обработке.

Для исследования были взяты гидролизный лигнин Кировского БиоХимЗавода, проводили его щелочную активацию, а затем оба образца подвергали двух стадийной термической обработке: при температуре 250°C в течение 2 часов и далее в атмосфере аргона 1 час при температуре 540°C.

Была изучена структура и внешний вид лигнина, подвергнутого химической и термической обработке, его ионообменная емкость.

Удельная площадь определялась по ГОСТ 13144-79. Щелочная активация способствует увеличению площади. Термическая обработка наоборот снижает этот показатель.

Так же был проанализирован состав образцов лигнина. Видно, что состав мало меняется при щелочной обработке и карбонизации. Термическая обработка при более высоких температурах приводит к увеличению доли углерода в составе лигнина. В качестве незначительной составляющей присутствует натрий, сера, кремний.

Известно, что гидролизный лигнин способен выступать в роли слабокислотного катионита. Полная обменная емкость исходного лигнина достигает значения свыше 3 миллиграмм – эквивалент активных групп на грамм. Щелочная активация позволяет

увеличить эту цифру до 4.5 мгэкв/г. Карбонизация исходного лигнина при температуре 285°C действует аналогично. Дальнейшее повышение температуры снижает показатель емкости.

ОГNETУШАЩИЕ ПОРОШКИ НА ОСНОВЕ МИКРОСФЕРИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ ЛЕТУЧИХ ЗОЛ

Михайлова О.А., Фоменко Е.В., Анищ А.Г.

*Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН
Россия, 660049, Красноярск, ул. К. Маркса, 42*

Огнетушащие порошки являются универсальным огнетушащим веществом благодаря наличию ряда достоинств [1]: высокая огнетушащая способность, обусловленная механизмом тушения, включающим ингибирование цепных реакций горения, разбавление горючей среды, огнепреграждение и ряд других эффектов, универсальность применения – тушение всех классов пожаров, возможность эксплуатации в широком диапазоне температур – от + 50 до – 50°C и др.

Наряду с достоинствами, огнетушащие порошки обладают и рядом недостатков, наиболее характерными из которых являются склонность к слеживанию и влагопоглощению, недостаточная текучесть, приводящие к сокращению срока эксплуатации и ограниченности использования средств пожаротушения, многокомпонентность составов, сложность рецептуры и большое число стадий (измельчение, сушка, смешение и др.), необходимых для их получения.

Таблица 1. Характеристики образцов алюмосиликатных микросфер

Образец №	Средний диаметр, мкм	Химический состав, мас. %									Фазовый состав, мас. %		
		п.п.п.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Кварц	Муллит	Стеклофаза
1	70	0.36	64.3	26.32	2.81	2.37	1.11	0.40	0.40	2.0	-	-	-
2	110	0.94	55.20	37.65	2.20	1.47	1.05	0.36	0.32	0.40	-	-	-
3	230	0.18	63.50	31.13	1.15	1.86	1.24	0.05	0.41	0.42	1.1	42.0	56.7
4	115	0.98	64.98	21.67	3.65	2.07	2.12	0.05	1.14	2.53	6.5	1.1	92.3
5	113	0.72	62.52	27.04	2.61	1.89	1.50	0.55	0.45	2.42	2.8	9.3	87.5
6	47	0.52	61.13	33.03	1.22	1.36	1.26	0.20	0.56	0.60	1.2	25.3	73.1
7	53	0.01	63.30	20.46	6.92	3.50	2.23	0.41	0.53	2.05	9.3	7.1	80.5
8	9	0.18	53.76	28.95	7.35	4.12	2.42	0.45	0.52	2.19	4.7	9.4	82.7
9	2	0.16	55.28	27.95	7.42	3.72	1.75	0.40	0.50	2.29	3.6	9.3	84.4

Стремлением повысить эффективность тушения пожаров всех классов, снизив при этом затраты на тушение, требует активного поиска дешевых и универсальных огнетушащих порошков. Перспективным в этом направлении представляется применение в

качестве базовых компонентов огнетушащих составов алюмосиликатных микросфер летучих зол, особенности морфологии и минерально-фазового состава которых делают этот материал перспективным сырьем для получения современных функциональных материалов, в том числе в области пожарной безопасности.

В данной работе представлены результаты получения на основе микросфер летучих зол огнетушащих порошков, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками – текучестью, пониженной склонностью к влагопоглощению и слеживаемости, хорошей огнетушащей способностью.

Для получения огнетушащих порошков были использованы образцы микросфер летучих зол, отличающиеся распределением частиц по размерам, средним диаметром глобул, химическим и фазовым составами (табл. 1, рис. 1). Образцы порошков: концентраты ценосфер летучих зол Московской ТЭЦ-22 и Рефтинской ГРЭС (№ 1, 2), узкие фракции ценосфер (№ 3-6), полученные из этих концентратов с использованием гранулометрической сепарации и аэродинамической классификации, образцы микросфер (№ 7-9), полученные после аэродинамического разделения в восходящем потоке воздуха летучей золы из электрофилтра Московской ТЭЦ-22.

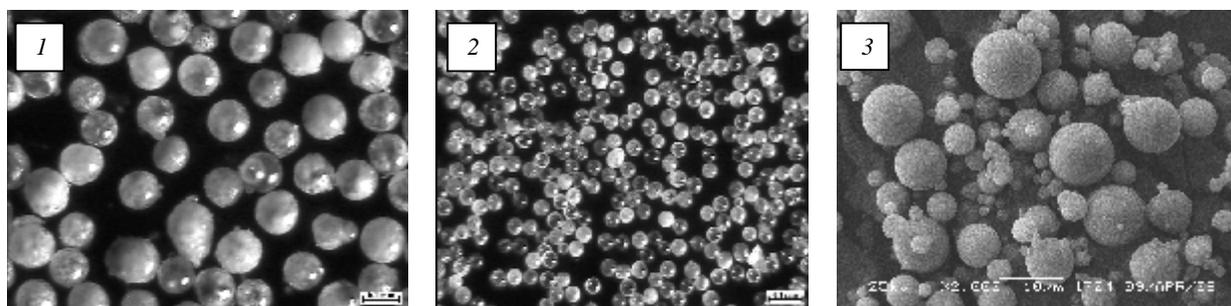


Рис. 1. Снимки оптического (1, 2) и растрового электронного микроскопа (3) микроскопа образцов микросфер №4 (1), №6 (2) и №8 (3).

Эксплуатационные свойства огнетушащих порошков определяли в соответствии с требованиями [2]. Огнетушащую способность характеризовали расходом порошка в г/100 см². Полученные численные значения характеристик огнетушащих порошков на основе микросфер в сравнении с известным порошком Вексон АВС 25 [3] приведены в таблице 2.

Таблица 2. Сравнительные эксплуатационные и огнетушащие свойства порошков

№	Наименование показателя		Результаты испытаний							
	Образец		1	2	3	4	5	6	8	АВС 25
1.	Кажущаяся плотность, кг/м ³	неуплотненного	321	391	392	365	296	415	847	781
		уплотненного	354	459	423	395	340	459	1299	1176
2.	Фракционный состав, %	от 100 до 1000 мкм	82.05	66.70	98.25	87.20	89.80	отс.	0.75	22.65
		от 50 до 100 мкм	16.75	30.25	1.20	12.15	8.60	отс.	1.80	17.20
		менее 50 мкм	1.20	3.05	0.55	0.65	1.60	100	97.45	60.15
3.	Массовое содержание влаги, 5 %		0.075	0.100	0	0.150	0.125	0.10	0.125	0.13
4.	Склонность к, %	влагопоглощению	0.035	0	0	0.07	0	0	0.10	1.43
		слеживанию	0	0	0	0	0	0	0	0
5.	Огнетушащая способность, г/см ²		-	1.2*	-	-	-	-	0.7	0.6

* - огнетушащая способность определена для фракции менее 50 мкм

Таким образом, огнетушащие порошки на основе алюмосиликатных микросфер обладают хорошими эксплуатационными свойствами: высокой текучестью за счет сферической формы, низкой склонностью к влагопоглощению, отсутствием склонности к слеживанию, а также характеризуются удовлетворительной огнетушащей способностью на уровне известных огнетушащих составов. Также к преимуществам таких огне-

тушащих порошков можно отнести низкую себестоимость, простоту получения и легкость применения в промышленных условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 91.

Литература

1. Баратов А.Н., Вогман Л.П. Огнетушащие порошковые составы, Москва, Стройиздат, 1982, 72 с.
2. ГОСТ Р 53280.4-2009 «Установки пожаротушения автоматические. Огнетушащие вещества. Часть 4. Порошки огнетушащие общего назначения. Общие технические требования и методы испытаний».
3. ТУ 2149-028-10968286

МИКРОСФЕРИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ И КОМПОЗИТНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ЦЕНОСФЕР ЛЕТУЧИХ ЗОЛ

Панкова М.В., Фоменко Е.В., Анищук А.Г.

*Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,
660049 г. Красноярск, ул. К.Маркса, 42*

В летучих золах от пылевидного сжигания углей содержатся полые алюмосиликатные микросферы – ценосферы, образующиеся в результате термохимических и фазовых превращений минеральных компонентов угля и кристаллизации отдельных фаз в процессе охлаждения капель алюмосиликатного и железоалюмосиликатного расплавов [1-3].

Сферическая форма частиц, высокая гидростатическая прочность, термическая устойчивость, низкая плотность и текучесть концентратов ценосфер, сопоставимая с текучестью жидкости, позволяют использовать их в производстве строительных, теплоизоляционных, тампонажных материалов, в качестве легких наполнителей в различные типы полимеров [2, 4].

В настоящее время в мире большой интерес вызывают разработки на основе ценосфер функциональных материалов с заданными свойствами.

Одним из возможных направлений использования ценосфер является диффузионно-сорбционная технология извлечения гелия из газовых смесей, основой которой является избирательное проникновение гелия внутрь глобул. Перспективность использования ценосфер в качестве мембран определяется наличием тонкой стеклокристаллической оболочки, обеспечивающей высокие коэффициенты разделения смесей He/CH₄ и He/N₂, достигающих значений 10⁵-10⁶. Это является одним из существенных преимуществ силикатных стеклянных мембран над полимерными [5].

Другим перспективным направлением применения ценосфер является создание на их основе микросферических композитных сорбентов для энергосберегающих технологий отверждения жидких радиоактивных отходов в устойчивой минералоподобной форме. Предпосылкой для реализации такого подхода служит наличие у ценосфер внутренней полости, в которую может быть помещен сорбционно-активный компонент,

а также близость макрокомпонентного состава ценосфер к составу породообразующих минералов гранитоидов, что позволяет сорбентам выступать прекурсорами конечной формы захоронения радионуклидов.

Для перечисленных направлений использования ценосфер, химический, фазовый составы и морфология которых зависят от состава исходного угля, типа используемых топков и режима охлаждения капель расплава [6, 7], требуется разработка методов получения узких фракций ценосфер определенного состава и строения с прогнозируемыми свойствами.

Использование комбинированной схемы разделения, включающей стадии гидродинамического разделения, магнитной и гранулометрической сепарации, аэродинамической классификации с последующим отделением разрушенных глобул, позволило выделить из концентратов ценосфер фракции неперфорированных ценосфер с низким содержанием железа и узким распределением глобул по размеру, толщине и пористости стеклокристаллической оболочки.

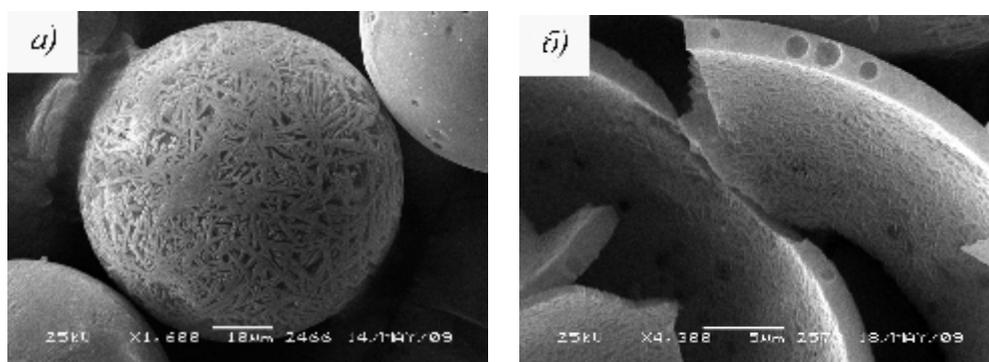


Рис. 1. Электронные микрофотографии внешней (а) и внутренней (б) поверхностей микросферической мембраны

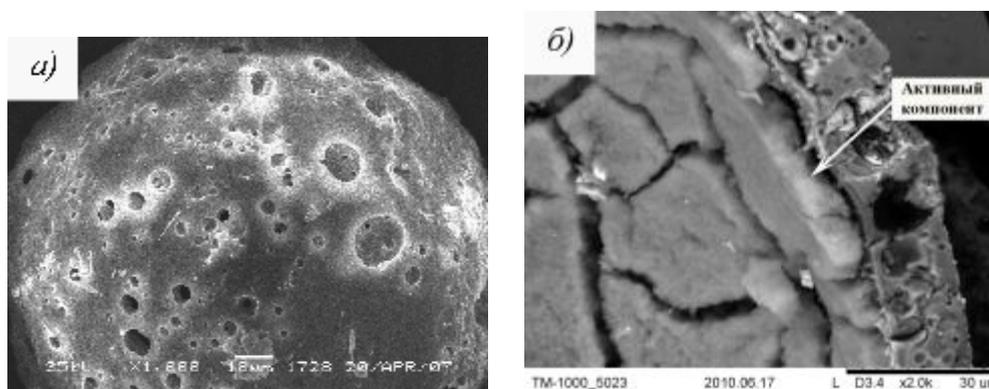


Рис. 2. Электронные микрофотографии внешней (а) и внутренней поверхностей композитного сорбента (б)

На основе узких фракций ценосфер с тонкой (2,1-2,9 мкм) сплошной оболочкой получены микросферические газопроницаемые мембраны. Установлено, что проницаемость мембран в отношении гелия зависит от состава и структуры оболочки. Изменение содержания фазы муллита в интервале от 4 до 48 мас. % приводит к увеличению гелиевой проницаемости при температуре 298 К более чем на два порядка. Низкие значения энергии активации (20-30 кДж/моль) свидетельствуют о преобладании в области низких температур диффузии гелия по межфазным границам «стеклофаза – муллит».

При высоких концентрациях Al_2O_3 на внешней и внутренней поверхностях оболочки ценосфер обнаружены планарно-ориентированные кристаллы муллита (рис. 1).

На основе узких фракций ценосфер с пористой оболочкой получены микросферические композитные сорбенты, активный компонент которых локализован во внутрен-

ней полости ценосфер и доступен за счет сквозных пор оболочки размером от 1 до 10 мкм (рис. 2). Полученные высокие значения коэффициентов распределения (10^3 - 10^6 мл/г) свидетельствуют об эффективной сорбции цезия и палладия полученными сорбентами.

Установлено, что термообработка насыщенных цезием композитных сорбентов позволяет включить цезий в устойчивые водонерастворимые матрицы, скорость выщелачивания ^{137}Cs из которых составляет $1,1 \cdot 10^{-7}$ - $2 \cdot 10^{-7}$ г/см²·сут и удовлетворяет требованиям ГОСТ 50926-96 к высокоактивным отвержденным отходам.

Литература

1. E. Raask, *J. Inst. Fuel* 1968, **43**, 339.
2. Л.Я. Кизильштейн и др. *Компоненты зол и шлаков ТЭС*, 1995.
3. S.V. Vassilev, C.G. Vassileva, *Fuel Process. Technol.* 1996, **47**, 261.
4. В.В. Зырянов, Д.В. Зырянов *Зола уноса – техногенное сырье*, 2009.
5. Н.И. Николаев *Диффузия в мембранах*, 1980.
6. D. Bibby, *Fuel* 1977, **56**, 427.
7. E. Raask *Mineral impurities in coal combustion*, 1985.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ НЕКОТОРЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Протасова О.В.¹⁾, Тренихин М.В.¹⁾, Муромцев И.В.¹⁾, Талзи В.П.¹⁾, Дроздов В.А.²⁾,

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

²⁾ - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Омский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, 644024, г. Омск, пр. К. Маркса 15/1

Для более детального понимания механизма протекания процессов карбонизации, активации и в отдельных случаях графитизации углеродных наноматериалов (УНМ) необходимо экспериментально достоверно получать, интерпретировать и моделировать все основные данные о структуре исследуемых объектов на разных масштабных уровнях их организации.

В работе комплексом физических методов исследования получены морфологические и структурные характеристики образцов активных углей и технического углерода, графита и пирографита, композитов на основе пироуглерода и глобулярного углерода типа «Сибунит», наноалмазов. С использованием метода просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения на приборе JEM-2100 «JEOL» получена информация о морфологии и размерах первичных частиц, данные о межслоевых расстояниях d_{002} , протяженности и толщине графеновых пакетов и степени турбостратного беспорядка в исследуемых УНМ. По данным ПЭМ для образцов технического углерода, полученного печным способом, значение d_{002} находится в диапазоне 0.37-0.38 нм.

Методом рентгеновской дифракции (РФА) на дифрактометре D8 Advance «Bruker» определены некоторые субструктурные характеристики исследуемых

образцов УНМ, включая межплоскостное расстояние d_{002} , среднюю толщину и протяженность кристаллитов углерода (о.к.р.) L_c и L_a .

Для образцов технического углерода, полученного печным способом, значение L_c по данным РФА находится в диапазоне 2.0-2.4 нм. Эта же величина для углеродных образцов, полученных термоокисленным разложением высокоароматизированного сырья, составляет уже не более 1.8 нм. Однако метод РФА показал, что существенной разницы в протяженности кристаллических пакетов в направлении L_a в зависимости от способа получения не обнаружено. Значения величин d_{002} , полученных методами ПЭМ и РФА достаточно хорошо коррелируют между собой.

Дополнительно в работе был применен метод твердотельной ^{13}C ЯМР-спектроскопии с целью оценки возможности данного метода при определении основного гибридного состояния атомов углерода в исследуемых образцах УНМ, степени кристалличности и анизотропии частиц в образцах. Показано, что для наноалмазов характерно наличие интенсивного сигнала в области поглощения sp^3 -гибридных атомов углерода с химическим сдвигом ~ 35 м.д. (рис. 1а). Широкий сигнал с химическим сдвигом ~ 120 м.д., наблюдающийся в спектрах образцов «Сибунита», пироуглерода, активных углей и технического углерода, соответствует поглощению графеновых кластеров [1] и отвечает sp^2 -гибридизованным атомам углерода (рис. 1б). Качественно зарегистрировано, что ширина данного сигнала возрастает при переходе от активных углей, к техническому углероду, пироуглероду и к графитам, что симбатно росту степени кристалличности этих материалов. В спектрах композитов типа «Сибунит» и пироуглерод наблюдается дополнительный, более слабый сигнал с химическим сдвигом ~ 170 м.д., который, как предположено, обусловлен наличием карбонат-ионов, локализованных между графеновыми слоями.

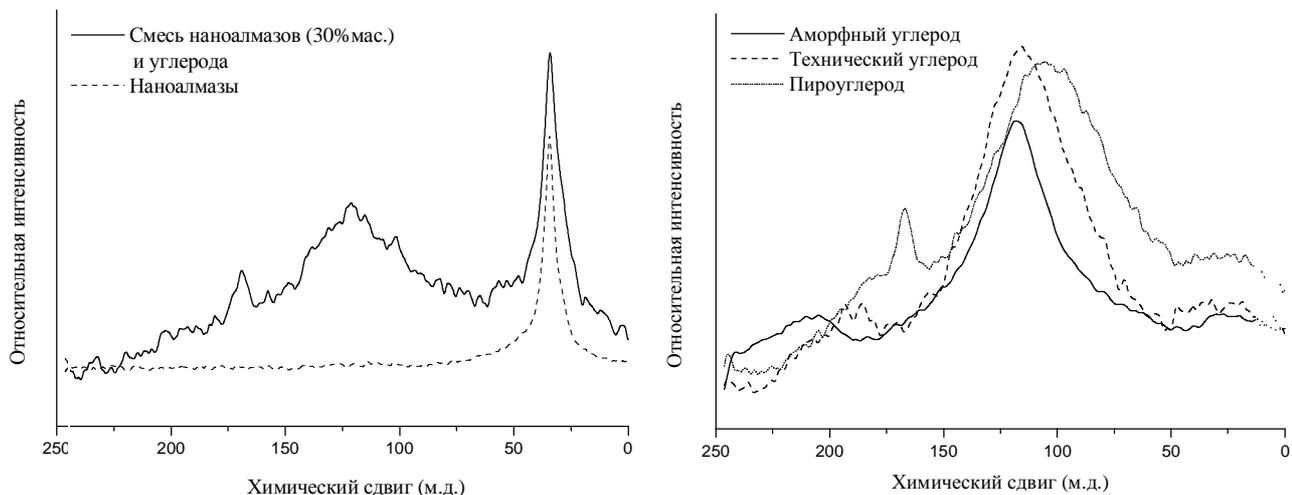


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C в УНМ различного строения.

Литература:

1. Jäger C., Henning Th., Schlögl R, Spillecke O. // J. Non-Cryst Solids – 1999. – **258**. – P. 161 -179.

РАЗРАБОТКА СУПЕРКОНДЕНСАТОРА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИТА

Пузынин А.В.

Учреждение Российской академии наук Институт углехимии
и химического материаловедения СО РАН, г. Кемерово
doran@ngs.ru

Физическая идея, реализованная в суперконденсаторе, озвучена еще в 1879 г. выдающимся немецким ученым Г. Гельмгольцем (1821–1894) предложившим концепцию двойного электрического слоя (ДЭС) для границы металл/жидкий электролит. ДЭС был представлен им как конденсатор необычно большой ёмкости (condenser of enormous capacity). Термин «суперконденсатор» (синоним «конденсатор с ДЭС») появился на 100 лет позднее. Он известен как торговая марка (Supercap™) японской корпорации NEC[1].

По электрохимическому поведению СК можно разделить на следующие типы [2]:

1. СК с идеально поляризуемыми электродами (симметричные СК).
2. СК с идеально поляризуемым электродом и неполяризуемым, слабополяризуемым вторым электродом (асимметричные СК).

В данной работе предложен СК симметричной конструкции, в котором в качестве электродов был использован высокодисперсный углеродный композит с удельной поверхностью $S = 1900 \text{ м}^2/\text{г}$, исходным материалом которого являются каменные угли Кузнецкого бассейна.

Для исследования возможностей использования углеродного композита была сконструирована специальная ячейка, чертеж которой представлен на рисунке 1.

Сама матрица состоит из двух цилиндров (1), выточенных из оргстекла, эти цилиндры разделены сепаратором (пористый пластик) (2) и стянуты четырьмя шпильками (3) покрытыми изолирующим клеем (4). Стягивающие пластины (пружины) (5) находятся под углом 90 градусов друг к другу. В специальные отверстия (6) диаметром 14 мм, засыпается углеродный композит с удельной поверхностью $1900 \text{ м}^2/\text{г}$ и массой 0,1 г, предварительно смешанный с водным раствором КОН (29%) являющимся электролитом, и медленно сдавливается специальными стальными цилиндрами (7), с помощью пружин. К двум шпилькам подведены провода (8), для подачи заряжающего напряжения на электроды.

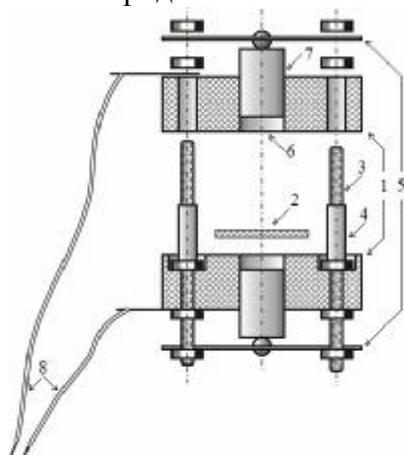


Рис. 1. Экспериментальная ячейка СК для измерения емкости

Электрическая схема измерений зарядки-разрядки СК представлена на рисунке 2.

Источник постоянного тока В-5-53 подключался к данной электрической схеме и питал ее напряжением в 1 В. В момент времени, когда тумблер (К) замыкал контакт (1) или (2) происходила зарядка или разрядка СК (С) через зарядное сопротивление (R_3) и внутреннее сопротивление СК (R_n), которое определяется сопротивлением контактов, сопротивлением сепаратора и электролита. Параллельно к СК (С) и зарядному сопротивлению (R_3) подключались два канала осциллографа «LeCroy, WaveJet 332A», с сопротивлением нагрузки ($R_{н1}$, $R_{н2}$), благодаря чему наблюдается рост напряжения на обкладках конденсатора по падению напряжения на $R_{н1}$ и вычисляется ток зарядки или разрядки СК по падению напряжения на $R_{н2}$. В нашей серии экспериментов $R_{н1} = R_{н2} = R_n = 1 \text{ МОм}$.

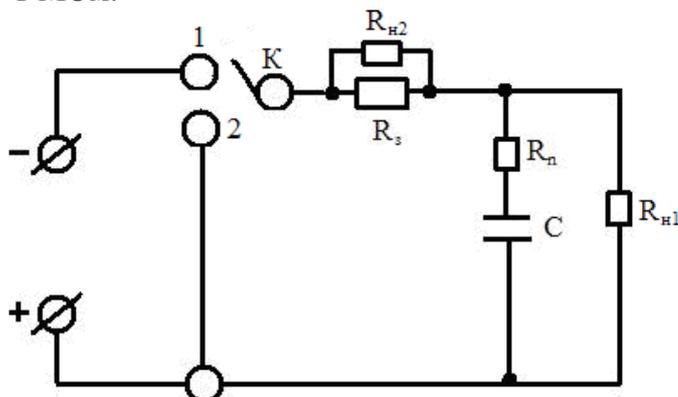


Рис. 2. Электрическая схема измерений зарядки-разрядки СК

С помощью электрической схемы представленной на рисунке 2, были получены осциллограммы зарядки-разрядки СК. В этом эксперименте использовалось зарядное сопротивление $R_3 = 15 \text{ Ом}$.

Далее из осциллограмм зарядки-разрядки СК, рассчитали внутреннее сопротивление СК $R_n = 2,65 \text{ Ом}$ и получили емкость СК $= 18,9 \text{ Ф}$.

Основные результаты и выводы

1. Разработана модель СК, на основе углеродного композита и электролита КОН (29% раствор с удельной проводимостью $58 \text{ 1}/(\text{Ом}\cdot\text{м})$).

2. Измеренное значение емкости в данной конструкции составляет величину $c = 18 \div 19 \text{ Ф}$. Удельная емкость при массе электрода $0,1 \text{ г}$ составляет величину $360 \div 380 \text{ Ф/г}$.

3. Последовательное сопротивление, которое определяется сопротивлением контактов, сопротивлением сепаратора и электролита вычисленное по экспериментальным данным дает среднюю величину $R_n \approx 2,8 \text{ Ом}$.

Литература

1. www.nec-tokin.com/english/product/supercapacitor/outline01.html.
2. В. Кузнецов, О. Панькина, Р. Мачковская, и др. Конденсаторы с двойным электрическим слоем (ионисторы): разработка и производство. *Компоненты и технологии* 2005. № 6.

СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ С МОЛЕКУЛЯРНО-СИТОВЫМИ СВОЙСТВАМИ ПУТЕМ ОТЛОЖЕНИЯ ПИРОЛИТИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ

Райская Е.А., Носенко В. Н., Плаксин Г.В.

*Институт проблем переработки углеводородов
Сибирского отделения Российской академии наук
г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54*

В настоящее время в различных областях науки и техники большое применение находят микропористые углеродные материалы (МУМ), полученные из предшественников природного происхождения, таких как скорлупа орехов[1-2]. Она характеризуется высокой прочностью, широким диапазоном пор и значительной величиной удельной поглощающей поверхности.

В работе представлен способ получения материала с молекулярно-ситовыми свойствами (SMC) на основе скорлупы кедрового ореха (СКО) и кокосового активированного угля (КАУ) методом пиролитического осаждения углерода из дивинила в кипящем слое.

Получены данные о влиянии технологических параметров процесса: температуры в диапазоне от 600 до 750 °С, степени уплотнения (4 - 22%), концентрации углеводородного газа – дивинила (62-77% масс.) при постоянной объемной скорости сырьевого потока на формирование микропористой структуры материала.

Установлено, что зависимость объема микропор от температуры имеет экстремальный характер и максимальный объем ультрамикропор достигает значения 0,96 (КАУ) см³/г при температуре отложения пироуглерода 670 °С.

Зависимость параметров пористой структуры от концентрации дивинила в смеси также имеет экстремальный характер. Максимальная доля ультрамикропор формируется в образце углеродного материала при концентрации дивинила в газовой смеси равной 72,5-73,0 % масс.

Образец	S, м ² /г		V, см ³ /г	
	CO ₂	N ₂	CO ₂	N ₂
Углеродный материал (КАУ)	2502	4	0,96	0,0
Углеродный материал (СКО)	889	2	0,340	0,0

Таким образом, путем отложения пиролитического углерода в псевдоожигенном слое на углеродную матрицу получены образцы сорбента с SMC обладающие высоким объемом ультрамикропор размером <5Å

Литература:

1. Пат. док. 5164355. High capacity coconut shell shar for carbon molecular sieves / Farris Thomas S., Coe Charles G., Armor John N., Schork Joan M.//1992.
2. Vyas S.N., Lizzio A.A. /Carbon molecular sieves from indian coal and coconut shell by hydrocarbon cracking // Carbon'94, Granada, 3-8 July, 1994: Extend. Abstr. and Programme - Granada, 1994. - P. 588-589

СОЗДАНИЕ БИОСПЕЦИФИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ФТОРУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Седанова А.В.^а, Пьянова Л.Г.^а, Даниленко А.М.^б, Дроздов В.А.^а, Годовикова Т.С.^в

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводов Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, г. Омск, ул. Нефтезаводская, д. 54; e-mail: medugli@ihpp.oscsbras.ru

^бФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, г. Новосибирск

^вФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической биологии и фундаментальной медицины Российской академии наук, Россия, г. Новосибирск

Исследование посвящено созданию селективных сорбентов, способных удалять вирусные частицы, в частности, поверхностный антиген вируса гепатита В (HBsAg) из сыворотки крови человека больного вирусным гепатитом В (ВГВ).

В Институте неорганической химии СО РАН получены гемосорбенты, модифицированные газофазным фтором и растворами BrF_3 в HF, с последующим замещением фтора на аминокгруппы.

Совместно с сотрудниками Института химической биологии и фундаментальной медицины Сибирского отделения Российской академии наук разработан способ функционализации фторуглеродной поверхности гемосорбента аминокгруппами, способных взаимодействовать с белками, например, с человеческим сывороточным альбумином. В рамках данного исследования разработан биоспецифический углеродный гемосорбент с иммобилизованным биолигандом – полиальбумином, избирательно связывающий вирусные частицы гепатита В (поверхностный антиген гепатита В – HBsAg).

Известно, что белок внешней оболочки вирусного гепатита В является его поверхностным антигеном – HBsAg. В своей структуре поверхностный антиген имеет рецептор (в регионе preS2), связывающий полиальбумин.

Получение биоспецифического углеродного гемосорбента проводили в несколько этапов:

- получение фторуглеродного гемосорбента;
- функционализация фторуглеродного гемосорбента аминокгруппами;
- синтез полиальбумина полимеризацией человеческого сывороточного альбумина с глутаровым альдегидом;
- иммобилизация полиальбумина на поверхности аминокфункционализованного фторуглеродного гемосорбента.

Действие биоспецифического лиганда – полиальбумина направлено на образование связи с поверхностным антигеном вируса гепатита В.

Иммобилизованный полиальбумин селективно взаимодействует с рецептором поверхностного антигена гепатита В.

Проведены стендовые медицинские испытания в Центральной научно-исследовательской лаборатории Омской государственной медицинской академии. Согласно результатам ПЦР на ДНК ВГВ и ИФА наиболее эффективным гемосорбентом является углеродный гемосорбент фторированный растворами BrF_3 в HF, с иммобилизованным полиальбумином.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ БИОСПЕЦИФИЧЕСКИХ ФТОРУГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ КОМПЛЕКСОМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Седанова А.В.^а, Пьянова Л.Г.^а, Боронин А.И.^б

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводов Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, г. Омск, ул. Нефтезаводская, д. 54; e-mail: medugli@ihpp.oscsbras.ru;

^бФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Российской академии наук, Россия, г. Новосибирск.

Разработка и получение биоспецифических сорбентов привлекает внимание специалистов, работающих в области микробиологии, генетики, биохимии, биологии и медицины. Преимущество таких материалов состоит в их высокой избирательности, позволяющей извлекать из сложной смеси биологических веществ определенные компоненты. Данные свойства биоспецифических сорбентов могут быть использованы для извлечения белков, белково-нуклеиновых комплексов и других соединений патологической природы для различных целей: сорбционной терапии, биотехнологии и медицинской диагностики.

В Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем переработки углеводов Сибирского отделения Российской академии наук разрабатываются методы модифицирования углеродных материалов для регулирования их адсорбционных свойств. Полученные модифицированные сорбенты являются перспективным материалом для получения на их основе биоспецифических (селективных) сорбентов для сорбционной терапии.

В Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии Сибирского отделения Российской академии наук получены гемосорбенты, модифицированные газофазным фтором и растворами VrF_3 в HF , с последующим замещением фтора на аминогруппы.

Получение биоспецифического углеродного гемосорбента проводили совместно с сотрудниками Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической биологии и фундаментальной медицины Сибирского отделения Российской академии наук. Разработанный сорбент представляет собой аминокфункционализированный фторуглеродный гемосорбент фторуглеродный материал с иммобилизованным полиальбумином.

Цель данной работы - исследование свойств модифицированных углеродных сорбентов комплексом физико-химических методов (растровая электронная микроскопия, рентгеновский микроанализ, ИК спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и др.).

Изучение свойств модифицированных углеродных материалов с использованием комплекса физико-химических методов является актуальной задачей. Они широко применяются для исследований углеродных материалов и, при совместном использовании, информативно дополняют друг друга.

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ - ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ХЛОРПОЛИМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ АЗОТ- И МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

В.С. Солодовниченко, И.В. Аникеева, Т.Е. Еловская, Ю.Г. Кряжев

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

Ранее [1-3] сообщалось о возможности низкотемпературного синтеза углеродных материалов на основе полимеров с системой сопряжения (ПСС) - продуктов дегидрохлорирования карбоцепных перхлорполимеров под действием гидроксида калия. При этом отмечалось, что углеродные структуры в описанных экспериментах формируются в необычно мягких условиях (200 °С), что объясняется высокой реакционной способностью образующихся ПСС.

Данная работа иллюстрирует возможности использования предложенного подхода (получение реакционноспособных ПСС и их низкотемпературная карбонизация) для синтеза модифицированных углеродных материалов, в том числе допированных гетероэлементами и наночастицами. Так, нами было установлено, что при использовании органических аминов в качестве дегидрохлорирующих агентов удается получить азотсодержащие углеродные материалы (содержание N до 9 % масс.). Процесс осуществляется в три стадии: взаимодействие хлорированного поливинилхлорида с аминами (диэтиламин, полиэтиленполиамин) в органических средах и последующие ступени термообработки образующегося комплекса ПСС – амин с целью формирования углеродного скелета и развития в нем пористой структуры.

Образование ПСС (полихлорвинилена) и азотсодержащих углеродных материалов по предложенному способу подтверждено методами потенциометрического титрования реакционной среды, спектроскопии КР, элементного анализа и РФЭС.

Таблица 1. Состав и параметры пористой структуры модифицированных материалов (исходный полимер - хлорированный поливинилхлорид, дегидрохлорирующий агент – полиэтиленполиамин, среда - тетрагидрофуран, условия термообработки: среда - CO₂:400°C - 2 ч., 900°C - 1 ч.)

Модификатор	N, % масс	Me, % масс	S _{ВЕТ} ² , м /г	V _{микро} ³ , см /г	D, Å	V _{мезо} ³ , см /г	D _{мезо} , Å
Fe(NO ₃) ₃	9,0	3,0	205	0,07	5,0	0,02	94
Co(NO ₃) ₂		0,8	370	0,14	10,5	0,06	20
Ni(NO ₃) ₂	5,8	4,5	660	0,25	6,0	0,015	79
без модификатора (дегидрохлорирование в присутствии КОН)	-	-	1100	0,37	8,5	0,28	80

Термообработкой тройных систем полихлорвинилен – полиэтиленполиамин – нитраты переходных металлов (Fe, Ni, Co) были получены азот-металлсодержащие углеродные материалы (Табл. 1).

Анализ изотерм сорбции азота (77 К) на полученных образцах показал, что все полученные материалы являются микропористыми ($V_{\text{микро}}$ до $0,25 \text{ см}^3/\text{г}$, $D_{\text{микро}} = 5-10,5 \text{ \AA}$) при удельной поверхности по БЭТ $200-660 \text{ м}^2/\text{г}$. Введение даже небольшого количества металла, как показано на примере кобальта, приводит к существенному изменению пористой структуры материала, подавляя рост мезопор и способствуя формированию микропористого композита (Табл. 1).

По данным РФЭС в материалах азот находится в нескольких химических состояниях, причем во всех случаях преобладают пиридиновая и «скелетная» форма.

Данные просвечивающей электронной микроскопии показывают, что в полученных композитах металлсодержащий компонент (оксид, нитрид или карбид) распределен в объеме аморфной углеродной матрицы в виде частиц правильной шарообразной формы диаметром $100 - 150 \text{ нм}$ (Рис. 1).

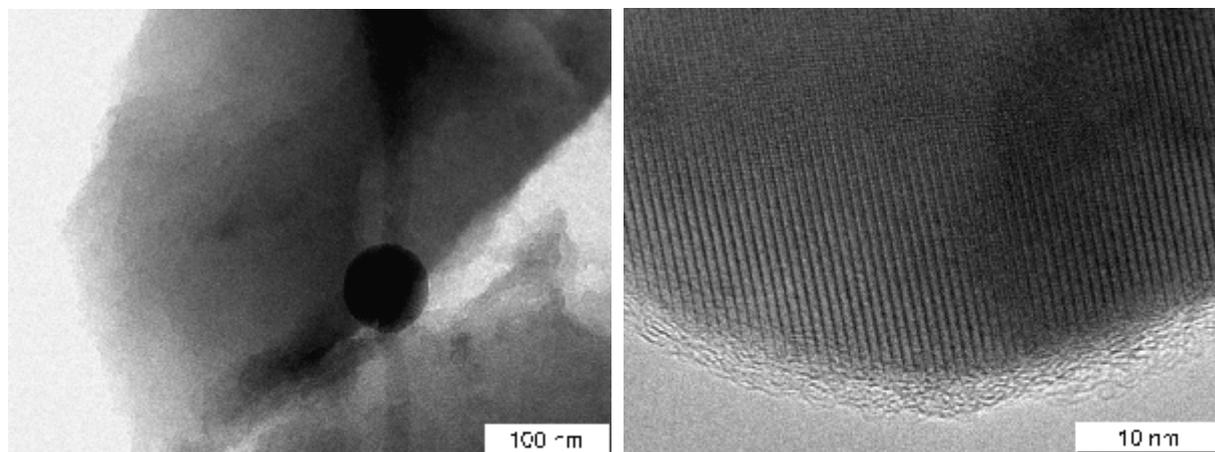


Рис. 1. Данные просвечивающей электронной микроскопии углеродного материала, полученного на основе композиции полихлорвинилен – полиэтиленполиамин - $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

Авторы выражают благодарность за получение и интерпретацию данных РФЭС и ПЭМ сотрудицам ИК СО РАН Р.И. Квону и А.В. Ищенко.

Литература

1. В.С.Солодовниченко, Ю.Г.Кряжев, В.А.Дроздов, Т.В.Антонова //Материалы Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком Сигма», Омск, 19-23 мая, 2008. С.208
2. Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Дроздов В.А. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов, **4**, 366-370 (2009)
3. А.С. Костюченко, А.С. Фисюк, Ю.Г. Кряжев // Материалы IV Всероссийской молодежной научно-технической конференции с международным участием. "Россия молодая: передовые технологии - в промышленность!" Омск, Изд. ОмГТУ, 2011, кн. 1, С. 393

ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН В КАЧЕСТВЕ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ

Стрельцов И.А.^{а,}, Мишаков И.В.^{а,б}, Ведягин А.А.^{а,б}*

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

^б*Новосибирский государственный технический университет*

**strel@catalysis.ru*

Углеродные нанотрубки (УНТ) и нановолокна (УНВ) привлекают все больший интерес с точки зрения их потенциального использования в качестве модифицирующей добавки в разнообразные композиционные материалы [1]. Одним из сдерживающих факторов для массового применения УНТ является их значительная стоимость, обусловленная высокими требованиями к качеству применяемого углеводородного сырья и катализатора. В то же время, для получения УНВ можно использовать дешевого сырья, такого как природный и бытовой газ [2]. Более того, в зависимости от условий синтеза может происходить формирование нановолокон различной морфологии, что, безусловно, влияет на их физико-химические свойства. Благодаря этому область применения УНВ может быть гораздо шире, по сравнению с УНТ.

В нашей работе были синтезированы и испытаны УНВ трех морфологических типов: коаксиально-конические, стопчатые и перистые. Углеродные образцы были получены путем разложения природного газа и пропан-бутановой смеси на никелевом и никель-медном катализаторе в опытной установке с вращающимся реактором, позволяющей получать до 1 кг углеродного продукта [3]. Условия синтеза приведены в таблице 1.

Таблица 1. Условия синтеза УНВ трех морфологических типов.

Морфология	Катализатор	Углеводородное сырье	T, °C
Коаксиально-коническая	Ni/Al ₂ O ₃	C ₃ -C ₄	500
Стопчатая	NiCu/Al ₂ O ₃	C ₁	550
Перистая	NiCu/Al ₂ O ₃	C ₃ -C ₄	700

C₃-C₄ – пропан-бутановая смесь; C₁ – природный газ.

Микрофотоснимки образцов представлены на рисунке 1. Отличительной особенностью перистых УНВ является очень дефектная структура и наличие пустот в теле нити, что обеспечивает большую удельную поверхность (до 300 м²/г) по сравнению с другими типами углеродных нановолокон (60-90 м²/г) [4].

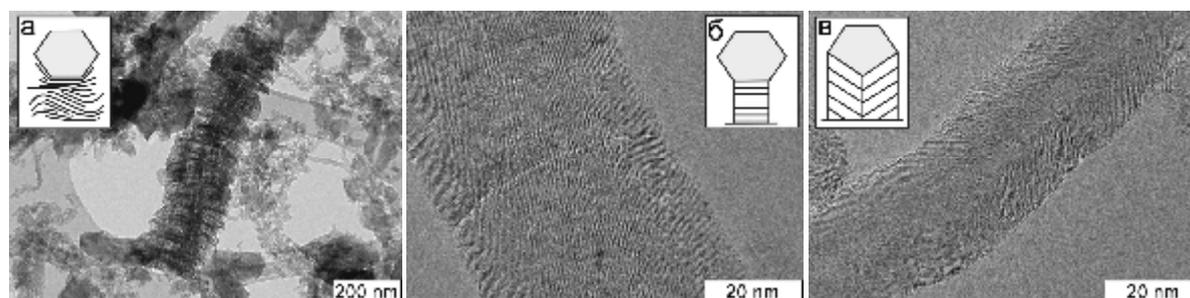


Рис. 1. Микроснимки УНВ различной морфологии: а) «перистые»; б) стопчатые; в) коаксиально-конические.

Полученные образцы УНВ были испытаны в качестве модифицирующего агента в различных материалах, таких как цементный камень, бетон, битум, полиэтилен и т.д. Лучшие результаты были достигнуты в случае модифицирования цементных систем, а также при использовании УНВ в качестве антифрикционной добавки в состав жидких смазочных материалов.

Наибольший упрочняющий эффект для цементного камня был достигнут при добавлении 0.05 мас.% УНВ коаксиально-конической структуры. Как видно из рис. 2, на 28-ые сутки старения цементного камня наблюдается увеличение прочности (сжатие) на 37%. Показано, что введение УНВ оказывает влияние на процесс гидратации цементного камня, что приводит к повышению его прочностных характеристик.

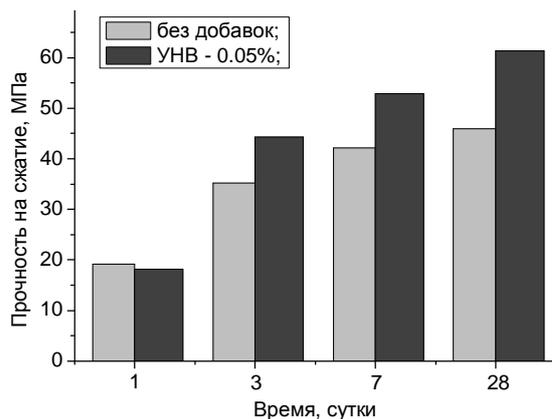


Рис. 2. Динамика набора прочности цементного камня, модифицированного добавкой УНВ (0.05 мас.%).

УНВ перистой структуры были использованы для модифицирования бетона (М350). Было установлено, что введение углеродных нановолокон приводит к значительному ускорению набора прочности образцов бетона (+40% за первые сутки) при добавлении 0.015 мас.% УНВ.

По сравнению с другими структурами УНВ перистые нановолокна показали наилучший эффект при использовании их в качестве антифрикционной добавки в состав жидких смазок. При этом наблюдалось снижение тепловыделения, истираемости в результате образования защитного слоя на поверхности пары трения.

В дальнейшем планируется продолжить поиск возможного применения УНВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (проект № МК 3711.2011.3) и ОХНМ РАН (проект № 5.2.2).

Литература

1. Э. Г. Раков, *Успехи химии* 2001, **10**, 934.
2. И. В. Мишаков, Р. А. Буянов, В. В. Чесноков, И. А. Стрельцов, А. А. Ведягин, *Каталитиз в промышленности* 2008, **2**, 26.
3. И. А. Стрельцов, И. В. Мишаков, А. А. Ведягин, Патент РФ 90781, 2010.
4. И. В. Мишаков, И. А. Стрельцов, Ю. И. Бауман, А. А. Ведягин, Р. А. Буянов, *Химия и химическая технология* 2011, **9**, 107.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА ФЕРРОСФЕР ТОНКИХ ФРАКЦИЙ

Федорчак М.А., Шаронова О.М., Анишиц А.Г., Жижаев А.М., Мазурова Е.Н.

*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, ул. К. Маркса, 42
e-mail: mfed3@rambler.ru*

Химический состав и морфология ферросфер, выделенных из алюмосиликатных зол (тип S) [1], различаются в зависимости от размера фракций. Например, при уменьшении размера фракций с $-0,4+0,2$ мм до $-0,05$ мм содержание Fe_2O_3 возрастает с 36,3 до 71,3 %, а SiO_2 и Al_2O_3 снижаются с 39 до 19,2% и с 15,9 до 6,6 %; при этом изменяется морфология от преобладания пористых глобул до массивных с гладкой или тонкокристаллической микроструктурой [2,3]. Аналогичные фракции ферросфер, выделенные из высококальциевых зол (тип CS), имеют повышенное содержание кальция и близкий химический состав (мас. %): Fe_2O_3 88,2-92,5; CaO 4,9-8,8; SiO_2 0,6-4,0; Al_2O_3 0,9-1,9 [4]. При этом для крупных фракций ($>0,1$ мм) наиболее характерны плеросферы и глобулы с неоднородной и смешанной структурой. С уменьшением размера возрастает вклад массивных глобул однородных структур – блочных, дендритных, скелетных, мелко- и крупнозернистых с размерами кристаллов на поверхности от нескольких нанометров до 10-20 мкм.

Целью данной работы было изучить состав и структуру индивидуальных глобул ферросфер тонких фракций, полученных из высококальциевых летучих зол.

Тонкие фракции ферросфер

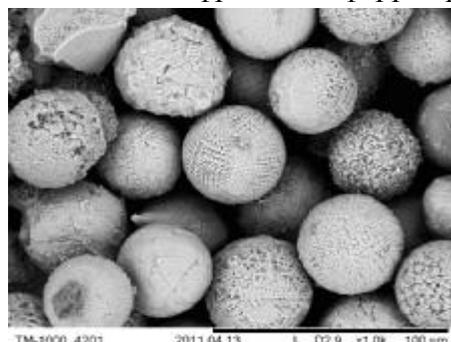


Рис.1. РЭМ-снимок фракции 40-32 мкм.

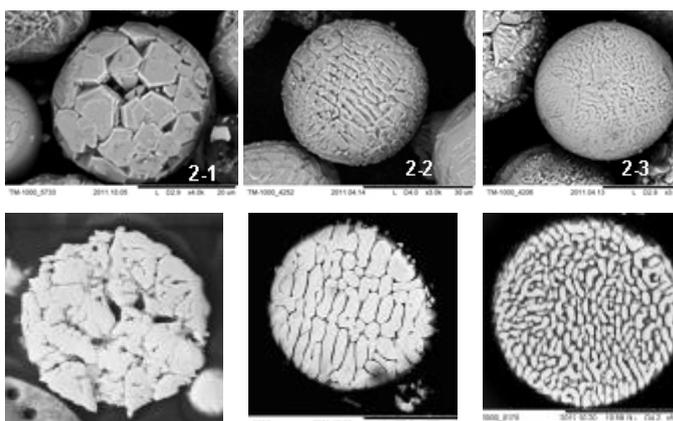
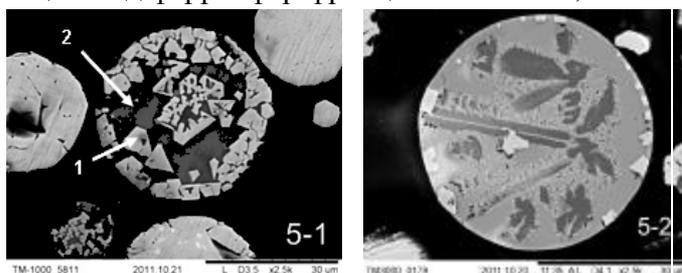


Рис.2. РЭМ-снимки ферросфер с содержанием Fe 92-99% (верхний ряд) и их полированных срезов (нижний ряд)

(40-32 и 32-20 мкм) получали из фракции <50 мкм, описанной в [4], сухим и мокрым рассевом с помощью многочастотного ситового анализатора MSA-W/D-200. Состав и структуру изучали для индивидуальных глобул этих фракций и их полированных срезов с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Hitachi TM-1000 и энергодисперсионного спектрометра (EDS). Диапазон определяемых элементов составлял от Na до U.

Для примера на рис. 1 представлен общий вид ферросфер фракции 40-32 мкм, из которого следует, что в полученных фракциях преобладают массивные сферические глобулы с разной микроструктурой.

Содержание железа в ферросферах (Fe) находится в интервале от 35 до 99 мас.% (преобладает 92-99%);



- 1 Fe 96,8; Ca 2,3; Si 0,9
- 2 Fe 61,4; Ca 29,8; Si 7,9; Al 0,9

Зарождение железоокисных фаз на поверхности глобулы

Рис.5. РЭМ снимки полированных срезов ферросфер с содержанием Fe 62-92% (5-1) и 35-62% (5-2)

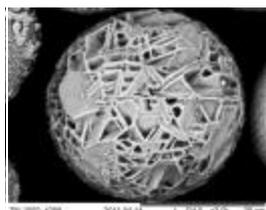


Рис.3. РЭМ-снимок глобулы с пластинчатой структурой.

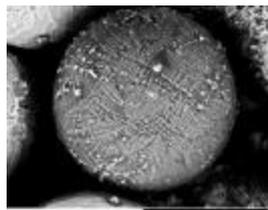


Рис. 4. РЭМ снимок глобулы с тонкокристаллической структурой.

вторым по значимости является Са, содержание которого обратно пропорционально железу (от 49 до 0,9 мас.%). Анализ структуры глобул осуществлялся в трех областях их состава – 92-99 %; 62-92 % и 35-62% Fe. При содержании Fe 92-99, Са 0-5,5% (Рис.2) преобладают однородные монокристаллические глобулы с блочной (2-1) и скелетно-дендритной (2-2 и 2-3) структурами. Для таких глобул наблюдается однотипная по-верхнос-тная и объемная кристаллизация железооксидных фаз с размерами кристаллитов от субмикронных до 10-20 мкм.

Среди ферросфер с содержанием Fe 62-92 мас.%, Са 1,6-29,5% практически не встречаются структурные типы приведенные на рис.2. Для этой области более характерны хаотичноориентированные пластинчатые (рис.3); мелкозернистые типы глобул, а также смешанные структуры. Представленный на рис. 3 тип глобул характеризуется широким химическим составом, (мас. %): Fe 74-90, Al 0,6-6,3, Са 2,6-23,8, Si 0,6-0,9%. Авторами [5] показано, что пластинчатую структуру образуют гематит и маггемит.

Среди ферросфер с содержанием Fe 35-62%, Са 5,7-49,1% наиболее распространены глобулы тонкозернистой структуры с более высоким вкладом стекла, с субмикро- и наноразмерами кристаллитов (<100 нм), как например на рис. 4.

На снимках полированных срезов глобул с пониженным содержанием железа (рис.5) наблюдаются различия структуры в объеме и на поверхности глобул, при этом поверхностный слой отличается большей закристаллизованностью (рис. 5-1). На рис. 5-2 видно, что зарождение железооксидных фаз происходит на поверхности глобулы.

Таким образом, впервые проведено изучение индивидуальных глобул ферросфер тонких фракций - 40-32 и 32-20 мкм. Показано, что в них преобладают ферросферы с содержанием Fe 92-99 % с монокристаллической, блочной, скелетно-дендритной, структурами. Для них наблюдается однотипная поверхностная и объемная кристаллизация железооксидных фаз. В области составов ферросфер с содержанием Fe 62-92 % и 32-62 % наблюдаются различия структуры в объеме и на поверхности глобул, показано зарождение железооксидных фаз на поверхности глобул.

Литература

1. S.V. Vassilev, C.G. Vassileva, *Fuel* 2007, **86**, 1490.
2. A.G. Anshits, O.M. Sharonova, N.N. Anshits, S.N. Vereshchagin, E.V. Rabchevskii, L.A. Solovjev. Proceedings of 2011 World of Coal Ash Conference, May 9-12, 2011, Denver, USA, www.flyash.info, New products. Paper 040.
3. О.М. Шаронова, Н.Н. Аншиц, А.И. Оружейников и др. *Химия в интересах устойчивого развития* 2003, **11**, 673.
4. О.М. Шаронова, А.Г. Аншиц, Л.А. Соловьев, А.Н. Саланов, *Химия в интересах устойчивого развития* 2010, **18**, 405.
5. Э.В. Сокол, Н.В. Максимова, Е.Н. Нигматулина и др. «Природа, химический и фазовый состав энергетических зол челябинских углей». Новосибирск. Изд-во СО РАН, 2001, 110 с.

СИНТЕЗ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ $\text{CeO}_2:\text{SnO}_2$ ИЗ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩЕГО РАСТВОРА

Халипова Ольга Сергеевна, Кузнецова Светлана Анатольевна

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

В настоящее время известно много способов получения каталитических систем на разных носителях [1, 2], но до сих пор актуальным является вопрос поиска новых прекурсоров и носителей, позволяющих упростить технологию получения каталитических материалов и повысить их качество.

В данной работе предложен новый подход к приготовлению катализаторов $\text{CeO}_2:\text{SnO}_2$ из пленкообразующих растворов. Носителем было выбрано стекловолокно марки КС – 151 – ЛА(240), состава 86,5% SiO_2 ; 0,2% Na_2O ; 11,8% ZrO_2 ; 1,1% Al_2O_3 ; 1,6% ΣTe , Ti, Ca, Mg, Zn, характеризующееся хорошей впитывающей способностью. Тонкопленочные материалы $\text{CeO}_2:\text{SnO}_2$ получали из пленкообразующего раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ – Sal – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и раствора $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$. Методика приготовления пленкообразующего раствора представлена в работе [3], где показано, что в процессе созревания в нем формируется нитрат гидроксосалицилата церия(III). Раствор $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ приготовлен растворением металлического олова в разбавленной азотной кислоте при температуре 0 – -5 °С. Стекловолокно предварительно отожжено в муфельной печи при температуре 500 °С в течении 4 часов для удаления органических загрязнителей, после чего методом вытягивания на него нанесены растворы в два этапа: 1 – нанесение раствора $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$, высушивание образца 1 час при 60 °С и отжиг 1 час при 500 °С; 2 – нанесение раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ – Sal – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, высушивание образца 1 час при 60 °С и отжиг 4 часа при 750 °С.

Морфология поверхности полученных катализаторов изучена на сканирующем электронном микроскопе SEM «JSM-6460», а также на растровом электронном микроскопе НІТАСНІ; кислотно-основные свойства поверхности – методом рН-метрии. Проверка каталитической активности образцов проведена на экспериментальной установке каталитического сжигания углеводородного (УВ) топлива, состоящей из трубки со слоем катализатора, горелки с пропан-бутановой смесью и системы подачи воздуха. Температура реакционной смеси измерена термопарой. Полнота сгорания газовой смеси проверена на газовом хроматографе «Хроматэк. Кристалл. 5000.1).

Согласно результатам растровой электронной (рис. 1а) и сканирующей электронной (рис. 1б) микроскопии $\text{CeO}_2:\text{SnO}_2$ нанесенные на стекловолокно представляют собой пленку SnO_2 , на поверхности которой закрепляются частицы CeO_2 размером порядка 5 мкм. По данным сканирующей электронной микроскопии не приходится говорить о равномерности нанесения оксида церия(IV) на поверхности носителя. Исследования, проведенные на экспериментальной установке каталитического сжигания углеводородного (УВ) топлива, показывают, что полученные образцы проявляют каталитическую активность (наблюдается беспламенное горение) в реакции глубокого окисления УВ при подаче стехиометрического количества кислорода в реакционную смесь. Установлено, что температура работы катализатора при окислении пропан-бутана составляет 600 – 650 °С. Наличие в остаточных газах пропана, бутана; СО и других продуктов свидетельствует о неполном сгорании исходного газа. Это может быть связано с неравномерным распределением стекловолокнистого катализатора в реакционной трубке, что приводит к «проскоку» реакционной смеси без контактирования с поверхностью катализатора.

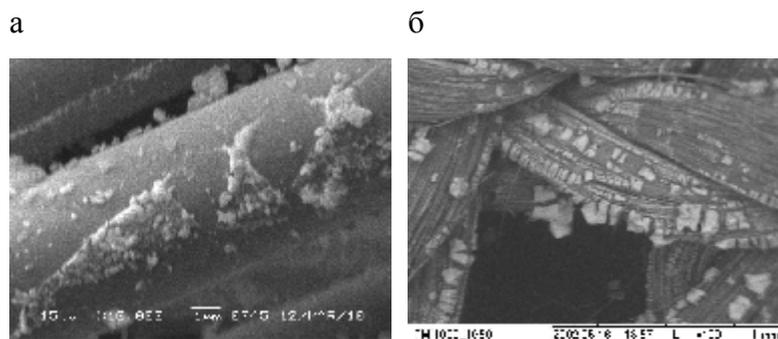


Рис. 1. Микрофотографии $\text{CeO}_2:\text{SnO}_2$ на стекловолоке

Процесс глубокого окисления пропан-бутана на оксидных катализаторах при высокой температуре можно объяснить стадийным механизмом, предложенным Марсом-Ван-Кревроном [4]: адсорбция вещества на поверхности катализатора (на каталитических центрах); окисление вещества и удаление продуктов реакции; реокисление катализатора. Каталитическими центрами в данных оксидах являются координационно-ненасыщенные катионы Ce^{4+} и Sn^{4+} (по данным рН-метрии CeO_2 и SnO_2 являются твердыми кислотами Льюиса, $\text{pH}_{\text{лит.}}=4,01$). Так как углеводороды с кислородом на поверхности катализатора взаимодействуют через образование промежуточных карбоксилатов или карбонатов, то высокие кислотные свойства поверхности катализатора способствуют легкому разложению данных соединений и более быстрой их десорбции, что характеризует высокую каталитическую активность катализатора (продукты реакции не тормозят дальнейшее окисление).

Таким образом, тонкопленочные материалы $\text{CeO}_2:\text{SnO}_2$ нанесенные на стекловолокно из пленкообразующих растворов могут быть использованы как катализаторы беспламенного сгорания углеводородного топлива, повышение качества работы которого возможно за счет подбора оптимальных условий его использования (скорости подачи газовой смеси; высоты каталитического слоя, т.е. площадь контакта с газом; количества подаваемого кислорода).

Литература

1. В.А. Садыков, Оксидные катализаторы: сб лекций «Курс повышения квалификации по катализаторам и каталитическим процессам». – Новосибирск.: ин-т катализа им. Г.К. Борескова, 2002. 87 – 126.
2. Пат.2404854 Российская Федерация, МПК В01J23/00, В01J37/03, В01J37/04. 27. 11.2010.
3. В.В. Козик, С.А. Кузнецова, О.С. Халипова// Журн. Химическая технология 2010. 11. 4. 204.
4. В.А. Лихолобов Катализ. Введение и основные понятия: сб лекций «Курс повышения квалификации по катализаторам и каталитическим процессам». – Новосибирск.: Изд-во ин-т катализаим. Г.К. Борескова, 2002. 3 – 26.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СИЛИКАТНО-ФОСФАТНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Черепанова Е. И., Епифанова А. А., Магаев О.В., Водянкина О. В.

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

Силикатно-фосфатные системы представляют особый научный и практический интерес. На их основе получено большое количество материалов, применяемых в качестве суперконденсаторов, сенсоров, адсорбентов, катализаторов и др. [1] Их востребованность приводит к необходимости детального исследования процессов структурообразования в ходе золь-гель процесса, без понимания которых невозможен контролируемый и воспроизводимый синтез материалов. Установление связи между условиями синтеза, процессами, протекающими при формировании материала, и свойствами силикатно-фосфатных систем позволит получать материалы с заданными функциональными свойствами. Цель настоящей работы – исследовать процесс структурообразования в силикатно-фосфатных системах, полученных золь-гель методом и изучить физико-химические свойства синтезированных материалов.

В качестве объектов исследования были выбраны модифицированные фосфорной кислотой силикатные системы, приготовленные золь-гель методом на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС) и ортофосфорной кислоты, растворитель – этанол, катализатором гидролиза выступала азотная кислота. Получение золя проводили путем последовательного смешения реагентов при постоянном мольном соотношении ТЭОС/спирт с варьированием содержания фосфорной кислоты от 5 до 50 мас.% в пересчете на P_2O_5 . На стадии формирования золя было проведено исследование модельных систем методами вискозиметрии и ЯМР-спектроскопии в жидкой фазе; просушенные гели были изучены методами ИК-, ЯМР-спектроскопии, ПЭМ, а также была исследована удельная поверхность и пористость.

При исследовании процесса структурообразования в золях было показано, что в выбранных условиях гидролиз ТЭОС протекает очень быстро, отследить начало процесса зародышеобразования частиц затруднительно. Тем не менее, согласно данным ЯМР-спектроскопии на ядре ^{29}Si , в золе присутствуют центры $Si(OC_2H_5)(OH)$. При этом в ^{31}P ЯМР-спектрах наблюдается пик, отвечающий химическому сдвигу фосфора в свободной фосфорной кислоте, а также малоинтенсивный пик, относящийся к образованию мостиковых связей P-O-P и/или P-O-Si. Однако, в ходе синтеза его интенсивность падает, что может быть связано с адсорбцией H_3PO_4 и/или фосфат-аниона на поверхности частиц диоксида кремния, приводящее к изменению ДЭС, и ускорению процесса гелеобразования. Согласно данным малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) [2], формирование материала происходит с участием сферических частиц размером от 4,5 до 7,5 нм, фрактальная размерность поверхности этих частиц варьируется от 2,00 до 2,15. Кинетические закономерности формирования геля, исследованные методом вискозиметрии и МУРР *in situ*, свидетельствуют о том, что процесс структурообразования носит сложный характер. Рост функции распределения неоднородностей электронной плотности по размерам, которая отражает распределение частиц в системе по размерам, полученный из данных МУРР на разных стадиях золь-гель процесса, происходит неравномерно. Отмечено также аналогичное неравномерное увеличение кинематической вязкости [3].

ИК-спектроскопическое исследование просушенных силикатно-фосфатных гелей показало, что связи Si-O-P наблюдаются в спектрах либо только при увеличении температуры обработки (до 600 °C), либо при увеличении количества введенного фосфата (30-50 мас.% в пересчете на P_2O_5). Данные ЯМР-спектроскопии в твердой фазе на ядрах ^{29}Si и ^{31}P свидетельствуют, что большая часть фосфора остается в виде химически несвязанной фосфорной кислоты. Для образцов, содержащих P_2O_5 более 5-10 мас.%,

фосфорная кислота является порообразующим агентом, формирующим пористый силикатный материал, в порах которого расположен полифосфатный слой, обладающий протонной проводимостью и, соответственно, являющийся проводником H^+ .

Исследование протонной проводимости показало, что при введении фосфорной кислоты (от 10 до 50 мас.% в пересчете на P_2O_5) проводимость материалов возрастает от $1,45 \cdot 10^{-7}$ до значения $5,00 \cdot 10^{-4}$ См/см. Материал с минимальным содержанием фосфорной кислоты (5 мас.% P_2O_5) характеризуется высоким сопротивлением (проводимость $>10^{-7}$ См/см), т. к. представляет собой микропористый силикатный материал, в котором не реализуется перколяция фосфатного слоя, и при термообработке не образуется полифосфат, заполняющий все пористое пространство. Полученные результаты по протонной проводимости для синтезированных систем сопоставимы с данными авторов [4], исследовавших подобные материалы для практического применения в качестве суперконденсаторов и сенсоров.

Таким образом, проведено исследование процессов структурообразования в силикатно-фосфатных системах, полученных по золь-гель методу, от стадии смешения до стадии готового материала. В ходе исследования процесса формирования таких материалов была показана ключевая роль фосфорной кислоты: на стадии золя формируются сферические частицы диоксида кремния с адсорбированной фосфорной кислотой, в процессе сушки и прокаливания геля H_3PO_4 формирует пористое пространство, выступая в роли порообразователя, образующийся при этом полифосфатный слой заполняет пористое пространство, частично происходит образование связей Si-O-P на стенках пор. Результаты по измерению протонной проводимости свидетельствуют о возможности применения силикатно-фосфатных материалов в качестве перспективных протонных проводников.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Министерства образования и науки РФ (Постановление правительства РФ № 218 от 9.04.2010), договор № 13.G36.31.0001 от 07.09.2010.

Литература

1. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д., Химия и технология нанодисперсных оксидов, М: «Академкнига», 208 с., **2006**
2. Епифанова А.А., Черепанова Е.И., Ларичев Ю.В., Тузикова Н.А., Тузиков Ф.В., Огородников В.Д., Водянкина О.В., *Известия высших учебных заведений. ФИЗИКА* 2011, **12/2, 25**
3. А. А. Епифанова, О. В. Магаев, О. В. Водянкина, *Сб. научных трудов VII Международной конференции студентов и молодых ученых Перспективы развития фундаментальных наук* 2010, 286
4. A. Matsuda, T. Kanzaki, Y. Kotani, M. Tatsumisago, T. Minami, *Solid State Ionic* 2001, **139**, 113

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ И СОЗДАНИЕ КОМПОЗИТА “УГЛЕРОД-ОКСИД КРЕМНИЯ”

Чичкань А.С., Чесноков В.В.
AlexCsh@yandex.ru

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

В настоящее время углеродные наноматериалы представляют большой интерес для многих исследователей, т.к. благодаря своим свойствам могут иметь широкий спектр применения. Так, например, из-за удивительной прочности углеродных нанотрубок (УНТ) предлагается использовать их в качестве добавки в композиционные материалы. Каталитическое разложение углеводородов является перспективным методом получения углеродных нанотрубок. Однако чтобы метод был целесообразным, необходимы высокая стабильность работы и активность катализатора и относительно невысокая стоимость исходного сырья. Данная работа направлена на разработку катализаторов синтеза углеродных нанотрубок из пропан-бутановой смеси и проведение исследований по возможному применению УНТ. Следует отметить, что предлагается конкретное использование УНТ – создание керамических мембран с заданной пористостью, используя структурные характеристики нанотрубок. Мембранные технологии могут применяться в промышленных процессах, например, для очистки сточных вод. Керамические мембраны имеют ряд преимуществ: способны работать при высоких температурах (1000 °С и более), имеют высокую механическую прочность и стойкость к химически агрессивным средам, поэтому разработка и исследование керамических мембран – задача актуальная.

Катализаторы серии $\text{CoO-MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ с различным содержанием оксида кобальта были приготовлены методом соосаждения соответствующих солей и испытаны в реакции разложения пропан-бутановой смеси в лабораторном реакторе с весами Мак-Бена при температуре 700 °С. Проведенные исследования позволили определить оптимальный по составу $\text{CoO-MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор. Углеродные нанотрубки были синтезированы из пропан-бутановой смеси на 31% CoO -7% MoO_3 -24% Fe_2O_3 - Al_2O_3 катализаторе. Введение УНТ в неорганическую матрицу – задача серьёзная. Простая добавка УНТ не приводит к образованию композита, поэтому для улучшения взаимодействия УНТ с матрицей был разработан метод нанесения оксида кремния на углеродные нанотрубки. Для создания керамических мембран использовали метод выгорающих добавок. Основными компонентами стали гидроксид алюминия и углеродные нанотрубки, покрытые SiO_2 . Термическая обработка позволила получить следующие фазы: корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), кристобалит (SiO_2) и муллит ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) – после взаимодействия оксида алюминия с диоксидом кремния.

В итоге была разработана технология получения керамических мембран на основе оксида алюминия с использованием углеродных нанотрубок и показана возможность улучшения взаимодействия УНТ с неорганической матрицей за счет создания композита УНТ- SiO_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по гранту № 11-08-12104-офи-м-2011.

**ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОД-МИНЕРАЛЬНЫХ И
УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ТЕМПЛАТНЫМ МЕТОДОМ**

Яцковская О.В.^а, Бакланова О.Н.^{а,б}, Дроздов В.А.^{а,б}, Гуляева Т.И.^а, Савельева Г.Г.^а

^а *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводов Сибирского отделения Российской академии наук*

^б *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Омский государственный технический университет*

Данная работа посвящена получению и исследованию углеродных и углерод-минеральных материалов, а ее актуальность обусловлена широким применением микропористых углеродных материалов (УМ) в сорбционных процессах химической промышленности, медицине, микросенсорике и т.д. Углеродные материалы с размером пор 0.5-1.5 нм высокоэффективны в процессах разделения и очистки газовых сред и электрохимии. Материалы с порами менее 0.5 нм применяют в процессах короткоциклового безнагревной адсорбции. Основной сложностью при синтезе микропористых углеродных материалов является формирование однородной текстуры материала с узким распределением пор по размерам, поскольку от этого, зависят основные разделительные свойства сорбента. Известно, что пористая структура УМ, как правило, определяется природой предшественников и условиями их обработки, такими как, температура, время обработки и способ активации [1-3].

Выбранная в работе методика синтеза углеродных однородно-микропористых материалов состоит из следующих стадий: 1) синтез однородно-микропористого диоксида кремния, являющегося темплатом (матрицей); 2) пропитка кремнеземного темплата фурфуроловым спиртом (ФС); 3) термообработка органо-минерального композита в диапазоне температур 353-1073 К в инертной среде, в процессе которой протекают двухстадийная полимеризация и карбонизация ФС; 4) обработка полученного углерод-минерального композита водно-спиртовым раствором щелочи до остаточного содержания минеральной части 0,01-25,0 %.

Приводятся результаты анализа текстуры углеродных материалов, синтезированных темплат-методом, и в первую очередь рассмотрено влияние параметров синтеза на средний размер пор и на кривые распределение пор по размерам УМ. Характеристики пористой структуры исследуемых углеродных материалов определяли по изотермам адсорбции-десорбции азота при 77.4 К с применением различных методик расчета. Дополнительно для анализа микропор использовали изотермы адсорбции диоксида углерода при 273 К и водорода при 77 К.

Для кремнеземной матрицы, а также углерод-кремнеземных и углеродных материалов, синтезированных темплат-методом, получены изотермы адсорбции-десорбции азота, которые представлены на рисунке 1. Как видно, для всех исследованных материалов форма изотерм адсорбции-десорбции азота относится к I типу изотерм. Такой тип изотерм характерен для микропористых тел. Текстурные характеристики образцов приведены в таблице 1. Из таблицы видно, что для исходной матрицы значения суммарного объема пор V_S и удельной поверхности $S_{БЭТ}$ являются максимальными и средняя ширина пор составляет 1.3 нм. Заполнение пористого пространства углеродом (до 30 % масс.) снижает уровень текстурных показателей более чем в 10 раз (изотерма №2 на рисунке 1).

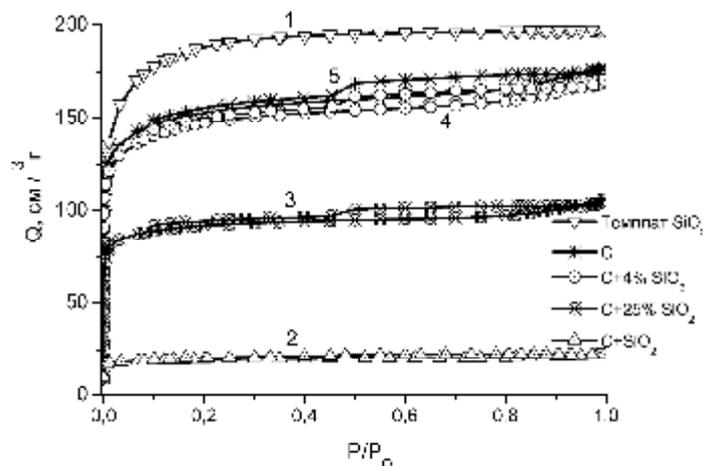


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77.4 К для кремнеземного темплата (1), углерод-минеральных композитов (2-4) и углеродного материала (5)

Удаление кремнеземной части из углерод-минеральных композитов приводит к развитию текстуры: $S_{БЭТ}$ возрастает до 359-582 м²/г и V_S – до 0.17-0.27 см³/г. Причем снижение содержания минеральной части в композите обуславливает более высокие текстурные показатели. Средний размер пор, рассчитанный из изотерм по методу НК, не превышает 0.79-0.82 нм. Кроме этого, доля микропор в суммарном объеме пор для образцов после отмывки минеральной части составляет 80-85 %. Таким образом, на основании изложенного можно сказать, что используя предложенную методику, существует возможность получать однородно-микропористые углерод-минеральные композиты или углеродные материалы со средним размером микропор 0.81-0.82 нм, и практически не содержащих мезо- и макропор. Такие материалы могут быть эффективны как в процессах газовой сепарации, так и в качестве однородного носителя при разработке новых катализаторов процессов тонкого органического синтеза.

Таблица 1- Текстурные характеристики кремнеземного темплата, углерод-минеральных композитов и углеродного материала

№	Образец	$S_{БЭТ}$, м ² /г	V_S см ³ /г	$V_{\text{микро}}(\alpha_s)$, см ³ /г	Доля микропор $V_{\text{микро}}/V_S$, %	Метод НК	
						$V_{\text{микро}}$, см ³ /г	H , нм
1	Матрица SiO ₂	712	0.306	0.295	96.4	0.212	1.30
2	C+SiO ₂	63	0.034	0.03	88.2	0.028	0.79
3	C+25%SiO ₂	360	0.173	0.140	80,9	0.131	0.81
4	C+4%SiO ₂	555	0.261	0.222	85,1	0.200	0.82
5	C	583	0.273	0.223	81,7	0.209	0.82

Литература

1. M. Jasienco-Halat, K. Kedzior, *Carbon* 2005, **43**, 944.
2. S. Villar-Rodil, F. Suarez-Garcia, J. I. Paredes, and et. al., *Chem. Mater.* 2005, **17**, 5893.
3. Y. Sun, P.A. Webley, *Chemical Engineering Journal* 2010, **162**, 883.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И СОСТАВ МАКРОМОЛЕКУЛ СМОЛ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Чешкова Т.В., Коваленко Е.Ю.

Институт химии нефти Сибирского отделения РАН (ИХН СО РАН), Томск, Россия

В общем объеме добываемого и перерабатываемого углеводородного сырья неуклонно растет доля тяжелых нефтей и природных битумов, отличительной особенностью которых является высокое содержание полициклоароматических углеводородов и высокомолекулярных гетероатомных компонентов – смол и асфальтенов. Современные технологии нефтепереработки малоэффективны по отношению к такому виду нефтяного сырья. Одной из причин этого является недостаток фактического материала о составе и свойствах тяжелых углеводородных систем. В связи с этим резко возрос интерес к изучению структуры молекул смолисто - асфальтеновых веществ (САВ), их термической стабильности и реакционной способности.

Получены данные об азотистых (АС) и кислородсодержащих соединениях (КС) спирто-бензольных смол (СБС) тяжелой нефти Усинского месторождения, составляющих основную массу смолистых компонентов нефтяной системы (таблица).

Таблица - Характеристика смолистых компонентов усинской нефти

Объект	Содержание, % мас.								
	Выход, % мас.	S _{общ.}	O _(p) *	N _{общ.}	N _{осн.}	N _{сл.осн.}	COOH _{сильн.}	COOH _{слаб.}	ОН
нефть	-	1,98	3,24	0,63	0,186	0,059	-	-	-
БС	5,0	2,56	6,08	1,25	0,501	0,292	0,47	0,54	0,10
СБС	14,1	3,6	8,4	1,03	0,801	0,424	0,77	0,51	0,12

* - кислород определен по разнице

По данным потенциометрического титрования в составе АС исследуемых смол присутствуют только основные (N_{осн.}) и слабоосновные (N_{сл.осн.}) компоненты. Их суммарное содержание (1,2 % мас.) выше концентрации общего азота (N_{общ.}), что может быть связано с ошибкой определения N_{сл.осн.}, из-за присутствия в смеси не азотсодержащих соединений, например, сульфоксидов, близких по свойствам к слабоосновным соединениям азота [1].

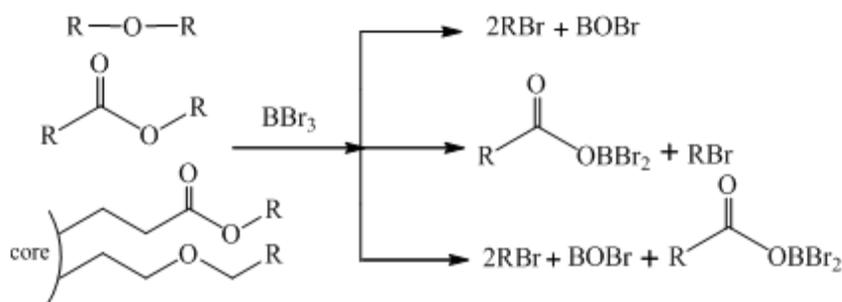
Для выделения азотистых оснований (АО) использовали метод экстракции уксуснокислым раствором серной кислоты [3], применение которого позволяет извлекать из сложных органических смесей низкомолекулярные соединения азота.

В ИК-спектре выделенных соединений проявляются полосы поглощения бензологов пиридина (перегиб в области 1576 см⁻¹) и карбонильной группы амидов (перегиб при 1650 см⁻¹), относимых соответственно к сильным и слабым АО. Полосы поглощения в области 3211 и 1720 см⁻¹ указывают на наличие карбоксилсодержащих оснований, которые, в зависимости от положения карбоксильной группы по отношению к атому азота, могут проявлять как сильно-, так и слабоосновные свойства [2]. Не исключено присутствие оснований, содержащих в структуре фенольный гидроксил (поглощение свободной – 3680 см⁻¹ и связанной – 3535 см⁻¹ ОН-группы), а также сульфоксидов (1037 см⁻¹).

В соответствии с данными масс-спектрометрии в составе низкомолекулярных сильных оснований установлены изобарно-гомологические серии алкил-, нафтено- и бензопроизводных хинолина, тиофенохинолина, хинолинкарбоновой кислоты. Большую часть (51,5 % отн.) идентифицированных соединений составляют азаарены, среди которых доминируют дибензохинолины (23,8 % отн.). В составе азотсерусодержащих сильноосновных соединений (30,7 % отн.) повышено относительное содержание бензотиофенохинолинов (13,9 % отн.). Среди сильных оснований с общей формулой $C_nH_{2n-z}NO_2$ (17,8 % отн.) превалируют дибензохинолинкарбоновые кислоты (8,2 % отн.).

Слабые азоторганические основания представлены изобарно-гомологическими сериями алкил-, нафтено- и бензопроизводных циклических амидов типа бензохинолона, бензотиахинолона, хинолинкарбоновой кислоты. Преобладают гетероциклические ароматические амиды (46,6 % отн.), представленные бензо-, дибензо- и трибензохинолонами. Максимум в их распределении приходится на бензохинолоны (21,2 % отн.). На долю производных тиахинолонов приходится 33,2 % отн. Основную их часть составляют трибензотиахинолоны (17,6 % отн.). Среди соединений с общей формулой $C_nH_{2n-z}NO_2$ (20,2 % отн.) доминируют хинолинкарбоновые кислоты (12,4 % отн.)

Применение метода химической деструкции, основанного на реакции взаимодействия СБС с BBr_3 , протекающей согласно схемы:



позволило установить, что макромолекулы смол содержат кислородсодержащие фрагменты, представленные простыми и/или сложными эфирами. На основании данных ИК-спектроскопии жидких продуктов реакции бромирования сделано предположения, что эфиры могут входить в концевые («периферийные») участки молекул смол и связывают с их основной частью ароматические и алифатические структуры.

Литература

1. В.А. Каширцев, Е.Ю. Коваленко, Р.С. Мин, Т.А. Сагаченко, *Химия твердого топлива* 2009, **4**, 3.
2. Н.Н. Герасимова, Е.Ю. Коваленко, С.С. Яновская, В.П. Сергун, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин, *Известия ТПУ* 2009, **314**, **3**, 127.
3. Н.Н. Герасимова, Т.А. Сагаченко, О.А. Бейко, В.Д. Огородников, *Нефтехимия* 1987, **27**, **1**, 32.

ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГОНАПРЯЖЕННОСТИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НА СТРОЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ СУЛЬФИДОВ НИКЕЛЯ И МОЛИБДЕНА

Княжева О.А.^а, Тренихин М.В.^а, Бакланова О.Н.^{а,б}, Леонтьева Н.Н.^а, Булучевский Е.А.^{а,б},
Лавренов А.В.^а, Лихолобов В.А.^{а,б}

^а *Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, 644040,
Омск, ул. Нефтезаводская, 54*

^б *Омский государственный технический университет*

Сульфидные системы Ni(Co) – Mo(W) находят широкое применение в качестве катализаторов различных гидрогенизационных процессов, прежде всего гидроочистки и гидрокрекинга нефтяных фракций. Несмотря на уже достигнутый высокий уровень каталитических свойств как нанесенных, так и массивных сульфидных систем, поиски новых методов их приготовления и совершенствования продолжаются.

Данная работа посвящена использованию механохимического синтеза (МХС) как стадии приготовления массивной системы Ni-Mo-S и, в частности, изучению влияния энергонапряженности процесса МХС на ее строение и каталитические свойства.

В качестве исходных соединений использовались гидроксокарбонат никеля (ГКН) и парамолибдат аммония (ПМА) в виде смеси (мольное отношение Ni : Mo равное 1,4). МХС проводили в планетарной мельнице АГО-2С в течение 15 мин. Мерой энергонапряженности служила величина центробежного ускорения для барабанов мельницы, которая устанавливалась на уровне 300 и 1000 м/с². Полученные в результате МХС образцы сульфидировали в проточных условиях в присутствии водорода при температуре 400°С и давлении 4,0 МПа. В качестве сульфидирующего агента применяли раствор диметилдисульфида в гептане (1 мас.% S). Готовые формы катализаторов соответственно были обозначены 1-S и 2-S.

По данным рентгеноструктурного анализа (РСА) образцы 1-S и 2-S представляют собой многофазные системы, основными компонентами которых являются сульфиды MoS₂ и Ni₃S₂. В табл. 1 приведены межплоскостные расстояния для базальных рефлексов d₀₀₂ и размеры кристаллитов в направлении с (L_c) и направлении а (L_a) для MoS₂, входящего в состав образцов 1-S и 2-S.

Таблица 1. Результаты рентгеноструктурного анализа образцов катализаторов

Образец	Межплоскостное расстояние для базального рефлекса, d ₀₀₂ , нм	L _a , нм	L _c , нм
1-S	0,627	0,53	0,51
2-S	0,630	0,36	0,47

Как видно из табл. 1 для обоих образцов межплоскостное расстояние d₀₀₂ выше, чем для эталонного MoS₂ (0,616 нм). Вероятно, это связано с искривлением слоев и увеличением постоянной решетки с. Результаты расчетов показали, что размеры пакетов, образующих слоистую структуру L_a и L_c для образца 1-S выше, чем для образца 2-S.

На рис. 1 (а, б) представлены электронно-микроскопические снимки образца 1-S. Структура катализатора представлена пакетами MoS₂, имеющими дефекты и геометрические искажения.

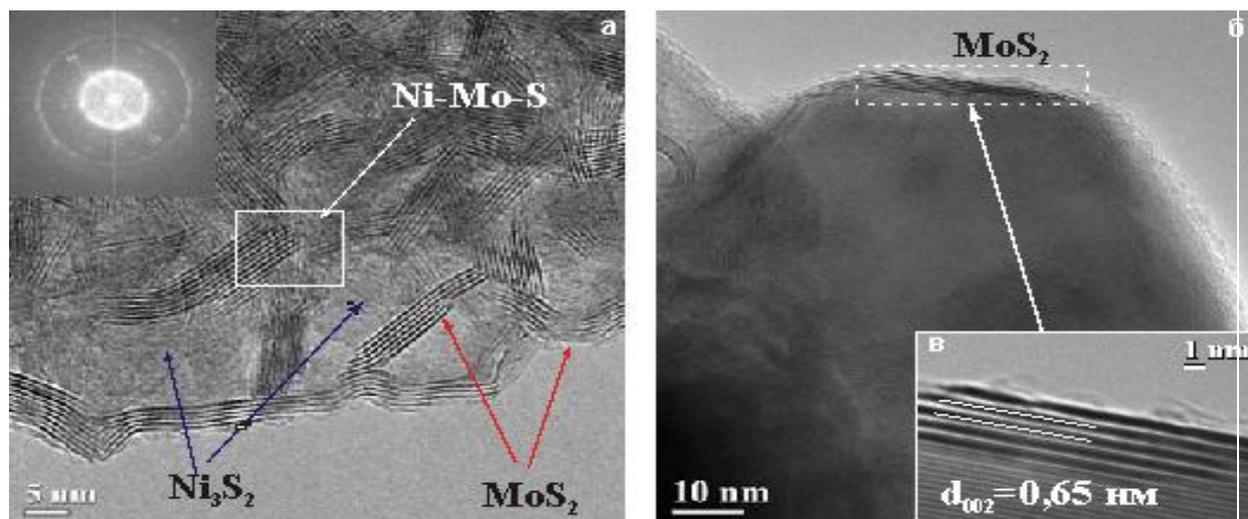


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки образцов катализаторов

Аналогичная картина характерна и для образца 2-S. При этом среднее количество слоёв в пакетах MoS_2 для образца 1-S составляет 8,0, а для образца 2-S – 7,8. Пространство между пакетами MoS_2 , заполнено частицами с высокой степенью упорядоченности кристаллической решётки с параметром 0,30 нм, характерным для межплоскостных расстояний с индексами (111) Ni_3S_2 (PDF 85-1802). В случае образца 1-S зарегистрированы конгломераты частиц или отдельные кристаллы Ni_3S_2 , имеющие по краям от 2 до 5 слоёв MoS_2 (рис. 1 б), в которых расстояние между слоями MoS_2 составляет 0,64-0,65 нм, что несколько выше значений, полученных РСА. Вероятно, в данном случае наряду с образованием Ni_3S_2 происходит встраивание никеля в кристаллическую решетку MoS_2 с формированием участков, содержащих тройные соединения Ni-Mo-S. Доказательством этого может служить факт наличия частиц, имеющих межплоскостные расстояния 0,33 нм и 0,43 нм, не относящиеся к фазам MoS_2 и Ni_3S_2 . Результаты рентгеновского микроанализа показали однородность пространственного распределения никеля, молибдена и серы в образцах, что также подтверждает формирование фазы Ni-Mo-S.

Образцы 1-S и 2-S были испытаны в модельных реакциях превращения дибензотиофена (ДБТ) и 1-метилнафталина (1-МН) при температуре 350°C, давлении 3,5 МПа, массовой скорости подачи сырья 2 ч⁻¹, соотношении водород:сырье равном 600 и при продолжительности 6 часов.

Показано, что оба катализаторы сопоставимы по гидрообессеривающей активности и обеспечивают степень превращения ДБТ на уровне 99,9%, однако для образца 1-S характерно более высокий выход вторичных продуктов превращения ДБТ (циклогексан и бензол). Более высокая гидрирующая активность (степень превращения 1-МН 91%) наблюдается для образца 1-S.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования. ГК № 02.740.11.0647 от 29.03.2010 г.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Раздьяконова Г.И., Цибулько Т.Ю.

Федеральное государственное бюджетное Учреждение науки
Институт проблем переработки углеводородов
Сибирского отделения РАН, 644040, г. Омск, Нефтезаводская, 54

В последнее время возник интерес к получению наночастиц разной дисперсности из технического углерода, который состоит из глобул, сросшихся в процессе их синтеза в единые параграфитовые структуры. Одним из перспективных методов их диспергирования является механическая активация [1]. Однако, сведения о механической активации технического углерода разных марок в литературе разрознены, между тем существует достаточно большое количество технологий, где технический углерод претерпевает большую деформацию. К ним следует отнести приготовление резин, плотноупакованных сжатием углеродных материалов. Знание последствий воздействия механической энергии на технический углерод позволит понять механизм процесса диспергирования при его переработке.

Цель работы – исследование наноразмерных первичных частиц и агрегатов дисперсного углерода, полученных путем механической активации.

Объектами исследования служили два низкоструктурных образца технического углерода Т900 и П 161.

Средний размер частиц определяли ультрафильтрацией через мембраны Нуклепор [2]. Изменение морфологии частиц наблюдали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе Jeol JEM 2100.

Механическую активацию порошка дисперсного углерода проводили по циклическому режиму помола методом «сухого» измельчения на воздухе с помощью планетарной мельницы Pulverisette 6 (FRITSCH) со средней удельной энергией удара от 0,1 до 1,6 МДж/с/г, а так же с добавками стеариновой кислоты (1 мг/м^2) в аналогичных условиях.

В ходе диспергирования в образцах технического углерода происходили заметные изменения: глобулы Т 900 раскалывались, а глобулы П 161 оставались в тех же размерах, что и до мехактивации. Однако первичные агрегаты П 161 раскалывались, причем с несколько большей скоростью при их стабилизации стеариновой кислотой (рис.1).

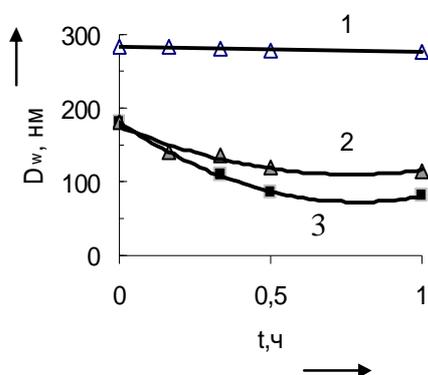


Рис.1 Зависимость ситового диаметра частиц Т900 (1) и П 161 (2,3) от времени механоактивации на воздухе (1,2) и в присутствии стеариновой кислоты (3).

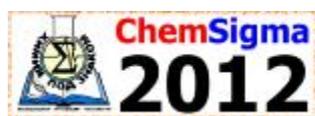
Из рисунка видно, что измол разных видов технического углерода в механических активаторах приводит к разным результатам. Так, если измол Т 900 на воздухе проте-

кает медленно, то измол П 161 происходит с большей скоростью, а добавка ПАВ делает процесс ещё более эффективным. Управляя режимом механохимической активации технического углерода можно получать углеродные наночастицы с заданными свойствами.

Работа выполнена по Программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2008-2012 годы, финансируемой из федерального бюджета

Литература

1. Е.Г. Авакумов Механические методы активации химических процессов.- 2-е изд., перераб. и доп. - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1986.-306с.
2. С.Л. Stacy, Р.Н. Johnson, G. Kraus / Rubber Chem. Technol. 1975. v.48. No.2. p.538



Аналитическая химия и физико-
химические методы исследования

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОВМЕЩЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЕГРАДАЦИИ ГЕРБИЦИДА 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Вершинин Н.О.¹, Чайковская О.Н.^{1,2}, Соколова И.В.^{1,2}, Каретникова Е.А.³

¹Томский государственный университет, химический факультет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, nik_vershinin@mail.ru

²Сибирский физико-технический институт, отдел фотоники молекул, 634050, г. Томск, пл. Новособорная, 1, sokolova@phys.tsu.ru

³Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, 680000, г. Хабаровск, ул. Ким-Ю-Чена, 65, elenakaret@rambler.ru

Использование гербицидов в сельском хозяйстве сопровождается возникновением целого ряда экологических проблем, связанных с их поступлением из почв в подземные и поверхностные [1]. Один из наиболее используемых гербицидов мире 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д). Перспективной технологией для разрушения органических соединений является применение комбинации физико-химических методов и биodeградации. Поскольку процессы деградации органических соединений могут привести к формированию веществ, обладающих одинаковой или большей токсичностью, чем исходные вещества, возникает потребность в поиске более эффективных процессов преобразования загрязнителей в нетоксичные вещества или их минерализации [2]. Целью данной работы являлось изучение зависимости фототрансформации водных растворов 2,4-Д ($C = 2 \cdot 10^{-3}$ М) от длины волны и мощности УФ излучения. Основным объектом исследования была 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-Д). В качестве источников УФ излучения для фотохимических исследований были использованы импульсные эксилампы KrCl (λизл=222нм) и XeBr (λизл=283нм) [3]. Токсичность продуктов фототрансформации 2,4-Д оценивали с помощью биoluminesцентного биотеста Микробиосенсор-677Ф [4].

Фотолиз растворов 2,4-Д, в течение 120 мин под действием KrCl эксилампы, сопровождался снижением концентрации гербицида от $2 \cdot 10^{-3}$ М до $0,8 \cdot 10^{-3}$ М, после облучения XeBr эксилампой – до $0,6 \cdot 10^{-3}$ М. Таким образом после облучения растворов 2,4-Д концентрации $2 \cdot 10^{-3}$ М деградация происходила в случае KrCl на 60 %. Процесс трансформации сопровождался процессом дехлорирования, причем в случае KrCl этот процесс происходил более интенсивно. Также более интенсивно происходил и процесс образования соединений хиноновых структур под действием KrCl-эксилампы (рис. 1).

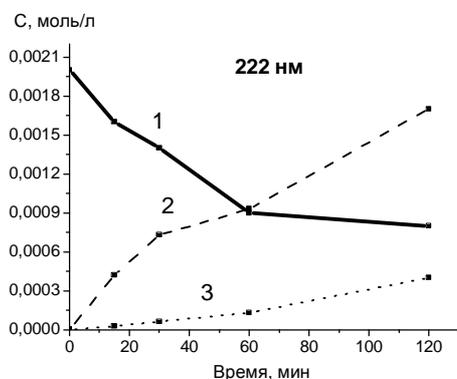


Рис. 1 - Фотолит 2,4-Д (1), образование хлорид-иона (2), образование хинонов под действием KrCl эксилампы

Таким образом воздействие УФ излучением эксиплексных ламп на 2,4-Д привело к деградации самого гербицида и образованию фотопродуктов, среди которых основным является 2,4-ДХФ. Растворы после фотообработки не обладали высокой токсичностью (по данным билюминесцентного индекса), что делает возможным комбинирование фотохимических и биологических методов очистки.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы в рамках реализации мероприятия 1.2.1 (госконтракт № П 1128 от 27 августа 2009 г.). Работа проведена при поддержке центров коллективного пользования Томского государственного университета: «Физика и химия высокоэнергетических систем» и «Квантовая химия, спектроскопия и фотоника наноматериалов», а также при участии Научно-учебно-производственного центра "Вода" Томского государственного политехнического университета..

Литература

1. Е.С. Елин, Фенольные соединения в биосфере. Новосибирск: Изд-во СО РАН 2001, 392.
2. Е.А. Каретникова, Микробиологическая оценка детоксикации фенольных соединений в природных водах // Наука – Хабаровскому краю: Мат.П краев. конкурса работ молодых ученых и аспирантов. Владивосток - Хабаровск: ДВО РАН 2000, 68 – 79.
3. Э.А. Соснин, М.В. Ерофеев, В.Ф. Тарасенко, Д.В. Шитц, Эксиплексы емкостного разряда, Приборы и техника эксперимента 2002, 6, 1 – 6.
4. O. Tchaikovskaya, I.Sokolova, V.Svetlichnyi, E.Karetnikova, E.Fedorova, N.Kudryasheva, Luminescence (Published online in Wiley InterScience) 2007, 22, 29 – 34.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПЕРОВСКИТОВ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MO}_{3-\delta}$ (M=Fe, Mn)

Е.Ю. Герасимов^{1,2}, С.В. Цыбуля^{1,2}, Л.А. Исупова¹
gerasimov@catalysis.ru

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

² Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск

Твердые растворы состава $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MO}_{3-\delta}$ (M=Fe, Mn) со структурой типа перовскита широко известны благодаря своим экстраординарным магнитным и электронным свойствам. Увеличение содержания Ca^{2+} повышает подвижность анионов O^{2-} в системе, что положительно влияет на каталитическую активность образцов, но снижает их термическую и структурную стабильность. В определенных условиях это может приводить к сегрегации кислородных вакансий, а в некоторых случаях к распаду твердых растворов, приводящих как к полному расслоению твердых растворов, так и к образованию гетерогенных систем перовскит – оксид.

Методами РФА и ПЭМВР были исследованы серии образцов номинального состава $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MO}_{3\pm\delta}$ (M = Mn, Fe), синтезированные методом полимерно-солевых композиций. По данным РФА образцы являлись однофазными твердыми растворами со структурой перовскита во всем интервале концентраций Ca $0 \leq x \leq 1$ в системе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ и в интервале $0 \leq x \leq 0.7$ для $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$. По данным ПЭМВР при $x \geq 0.2$ в

системе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ на поверхности перовскитной фазы присутствуют наночастицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При $x \geq 0.4$, методом ПЭМВР зафиксировано наличие планарных дефектов в плоскостях (101), представляющих собой включение фрагмента браунмиллеритной структуры в перовскитную матрицу.

По данным ПЭМВР после участия образцов в каталитической реакции, а также при прокаливании в вакууме на поверхности образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MO}_{3\pm\delta}$ ($M=\text{Mn, Fe}$) появляются наночастицы оксидов $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ для $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($x \geq 0.5$) и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ для $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x \geq 0$), соответственно. Кроме того, в плоскостях (101) зафиксировано наличие планарных дефектов для $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($x \geq 0.5$) и для $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x \geq 0.2$). Нагрев на воздухе исходных образцов до тех же температур не приводил к микроструктурным изменениям.

Таким образом, формирование наночастиц на поверхности перовскита можно связать с низким парциальным давлением кислорода, как в процессе синтеза, так и в ходе проводимых термообработок.

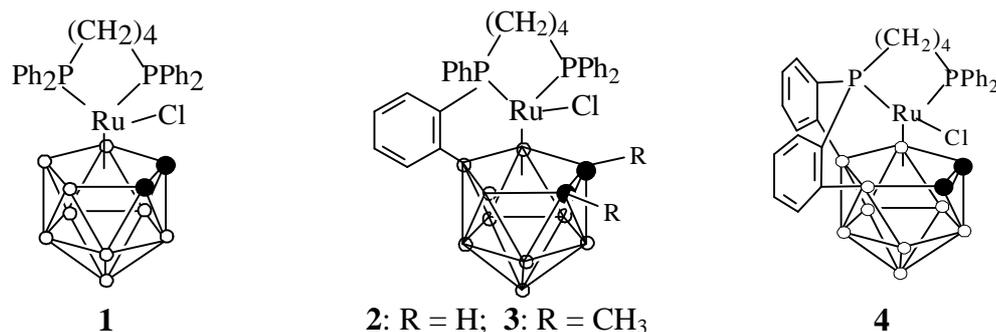
Работа выполнена при частичной поддержке проекта № 70 Программы Президиума РАН № 24.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБОРАНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Гераськина Е.В., Гришин И.Д., Гришин Д.Ф.

*Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского
603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина 23/5,
geraskinaev@mail.ru*

Известно [1], что комплексы рутения с карборановыми лигандами в сочетании с алкилгалогенидным инициатором способны проводить полимеризацию метилметакрилата по механизму АTRP. При этом степень контроля над процессом коррелирует со способностью лиганда стабилизировать металл в высоких степенях окисления, которая в значительной степени определяется донирующей способностью последнего. Эффективным физико-химическим методом исследования, позволяющим количественно оценить влияние лигандного окружения металла в комплексе на его реакционную способность, является циклическая вольтамперометрия (ЦВА). Представлялось интересным проведение вольтамперометрического анализа ряда апробированных в полимеризации комплексов рутения, отличающихся друг от друга наличием ковалентной связи между карборановым и фосфиновым лигандом, а также заместителями при атомах углерода карборанового лиганда, с целью установления зависимости между строением соединения, значением его окислительно-восстановительного потенциала и способностью выступать агентом контролируемой радикальной полимеризации.



В экспериментальной установке для измерения редокс-потенциалов была реализована трехэлектродная схема компенсации. В качестве индикаторного электрода использовался дисковый платиновый электрод, электродом сравнения выступал насыщенный хлорсеребряный электрод. В качестве внутреннего стандарта использовалась редокс-пара Fc/Fc^+ .

Проведенный анализ показал, что рассматриваемые рутенакарбораны претерпевают обратимый окислительно-восстановительный переход в диапазоне $-290 \div -460$ мВ относительно потенциала окисления ферроцена (рис.1). Об обратимости перехода свидетельствует разность электродных потенциалов окисления и восстановления ($\Delta E \approx 80$ мВ), значение которой не зависит от скорости развертки потенциала в эксперименте, а также равенство абсолютных значений катодного и анодного тока. Зависимость силы тока от квадратного корня из величины скорости развертки потенциала является линейной, что характерно для обратимых переходов.

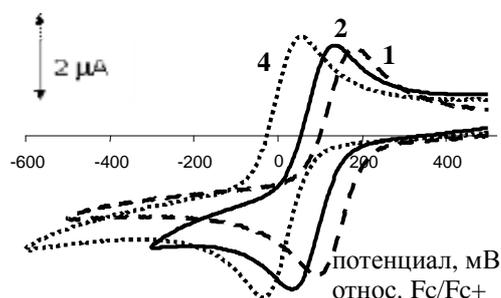


Рис. 1. ЦВА кривые $5 \cdot 10^{-3}$ М растворов комплексов 1, 2 и 4 в 0,5 М растворе Bu_4NBF_4 в $\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$, зарегистрированные при скорости развертки потенциала 100 мВс^{-1} .

Таблица 1. Электрохимические характеристики парамагнитных клозокарборановых комплексов рутения.

Комплекс [Ru]	$E_p[\text{Ru}]$ относительно Fc/Fc^+ , мВ	$E_p(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$, мВ
1	-293	413
2	-335	418
3	-456	409
4	-396	404

В табл. 1 приведены значения окислительно-восстановительных потенциалов металлокомплексов относительно ферроцена. Из представленных данных видно, что введение в C_2B_9 -нидо-карборановый лиганд метильных заместителей приводит к умень-

шению потенциала окисления (соединения 2 и 3). Наблюдаемый эффект хорошо объясняется донирующим эффектом метильных групп.

Образование в молекуле парамагнитных *κ*-орто-рутенакарборанов орто-борированных связей между фенильным кольцом дифосфина и карборановым фрагментом приводит к последовательному уменьшению значения электродного потенциала. Наблюдаемое последовательное смещение ЦВА-кривых в отрицательную область (рис. 1) свидетельствует о возрастании электронной плотности на атоме металла и находится в хорошей корреляции с результатами рентгеноструктурных исследований металлокомплексов [2]. В частности, установленное сокращение длины связи Ru-P обусловлено увеличением перекрывания орбиталей атомов фосфора и рутения согласуется с увеличением дативного взаимодействия со стороны фосфора.

В целом результаты исследований хорошо коррелируют с ранее полученными сведениями [2] о каталитической активности комплексов рутения в ATRP, согласно которым комплексы с орто-циклоборированными фрагментами в своей структуре являются более эффективными катализаторами полимеризации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №11-03-00074) и Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

Литература

1. M., Kamigaito, Y. Watanabe, T. Ando, M. Sawamoto, *J. Am. Chem. So.* 2002, **124**, 9994.
2. I.D. Grishin, D.I. D'yachihin, A.V. Piskunov, F.M. Dolgushin, A.F. Smol'yakov, M.M. Il'in, V.A. Davankov, I.T. Chizhevsky, D.F. Grishin, *Inorg. Chem* 2011, **50**, 7574.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ И ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ОКИСЛЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ КИСЛОРОДА

Кибис Л.С.^{а,}, Стадниченко А.И.^{а,б}, Кощеев С.В.^а, Зайковский В.И.^{а,б}, Боронин А.И.^{а,б}*

^а630090, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева 5, Институт Катализа им. Г.К. Борескова,

^б630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2, Новосибирский государственный университет

*e-mail: kibis@catalysis.ru

В условиях каталитических реакций при высоких давлениях и температурах возможно образование дефектных окисленных структур активного компонента с высоким содержанием кислорода. В связи с этим исследование окисленных частиц металлов типа MeO_x, где отношение O/Me превышает значение, типичное для устойчивых оксидов, представляет большой интерес.

В работе был применен метод синтеза окисленных наночастиц серебра непосредственно в камере фотоэлектронного спектрометра при низкой температуре распылением серебряного электрода плазменным разрядом в газовой атмосфере. Подобная методика позволила проследить изменения свойств частиц и реакционной способности кислорода в их составе в зависимости от размеров и степени окисленности. Электронные свой-

ства наночастиц и их структурные и геометрические особенности были исследованы методами фотоэлектронной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии.

В таблице 1 приведены данные о величинах энергии связи линий кислорода O1s и серебра Ag3d в зависимости от времени напыления частиц.

Время напыления, мин	$E_{св}(O1s)$, эВ		$E_{св}(Ag3d_{5/2})$, эВ		О-ат./Ag-ат.	О-мол./Ag-мол.
	атом.	молек.	атом.	молек.		
1		531-533		367.9		0.4
3	529.1	531-533	367.4	368.2	1.0	0.4
7	528.8	531-533	367.1	368.2	1.2	0.6

При напылении частиц серебра в течение 1 минуты в спектрах O1s присутствует широкий асимметричный пик в области 531-533 эВ. Данные состояния кислорода могут быть связаны с кислородом в составе молекулярных форм. Форма и ширина линии O1s позволяет предположить присутствие нескольких неэквивалентных состояний типа пероксидных, озонидных или супероксидных. Энергия связи пика Ag3d соответствует слабозаряженному серебру. Анализ данных ПЭМ показывает, что средний размер частиц серебра при данном покрытии составил порядка 4.5 нм.

При увеличении времени напыления, и, как следствие, размера частиц, происходит образование дополнительных пиков с меньшими значениями энергии связи как в спектрах кислорода O1s, так и в спектрах серебра Ag3d (рис. 1а,б). В соответствии с литературными данными эти состояния могут быть проинтерпретированы в рамках известных оксидов серебра. Рассчитанное из данных РФЭС соотношение O/Ag для оксидных структур составило ~ 1.0-1.2, что позволяет говорить об образовании оксидов с высоким содержанием кислорода AgO и Ag₃O₄. Наряду с оксидными структурами на поверхности всегда присутствует определенная доля мелких частиц серебра, полученных распылением электрода, которые характеризуются спектром кислорода O1s с высокой энергией связи (531-533 эВ) и серебра Ag3d с энергией связи, характерной для слабозаряженного состояния ($E_{св}(Ag3d_{5/2}) \sim 368.2$ эВ).

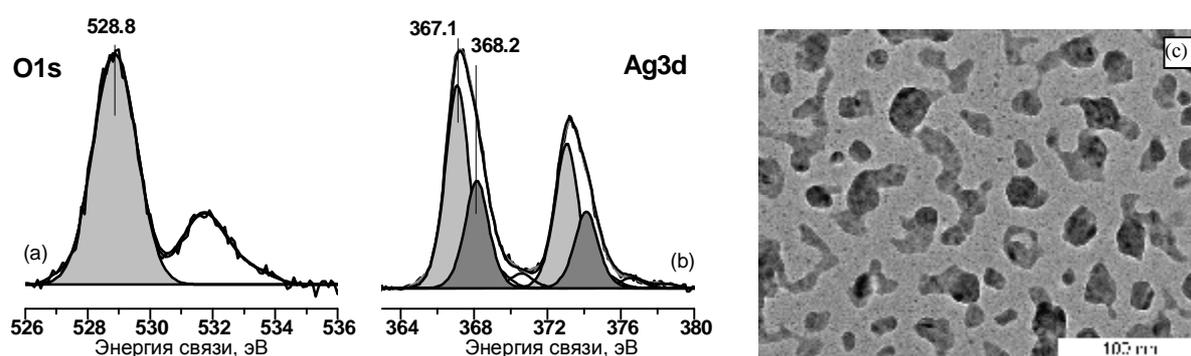


Рис. 1. (а) Спектр кислорода O1s, (б) серебра Ag3d и (с) данные ПЭМ для наночастиц серебра, полученных распылением серебряного электрода в течение 7 минут.

В процессе напыления происходит коалесценция частиц с образованием крупных агломератов $d_{ср} \sim 25$ нм (рис.1с). При этом мелкие частицы также присутствуют ($d_{ср} \sim 2$ нм). Данные ПЭМВР свидетельствуют о наличии большого количества дефектов в

структуре крупных частиц серебра. Последовательное воздействие плазменных разрядов в аргоне и кислороде приводит к интенсивному окислению крупных агломератов до состояния $\text{AgO}/\text{Ag}_3\text{O}_4$ и образованию большего количества молекулярного кислорода, чем в случае использования только кислородной плазмы. По-видимому, происходит образование молекулярного кислорода, адсорбированного на мелких частицах серебра, а также ассоциированного молекулярного кислорода, стабилизированного на дефектах поверхности протяженных оксидных наночастиц.

Взаимодействие окисленных наночастиц серебра с монооксидом углерода было проведено при $T = 298 \text{ K}$. При увеличении дозы CO происходит постепенный переход оксида $\text{AgO}/\text{Ag}_3\text{O}_4$ в оксид Ag_2O , и наблюдается уменьшение интенсивности пика молекулярного кислорода. Уменьшение количества молекулярного кислорода может быть вызвано потерей кислорода, стабилизирующегося в решетке $\text{AgO}/\text{Ag}_3\text{O}_4$, так как при восстановлении $\text{AgO}/\text{Ag}_3\text{O}_4$ до оксида серебра Ag_2O происходят структурные изменения решетки, которые неизбежно должны приводить к снижению стабильности молекулярного кислорода. При дальнейшем воздействии CO скорость восстановления оксидных частиц существенно снижается, а концентрация молекулярного кислорода практически не изменяется. Рассчитанная реакционная способность для высших оксидов серебра и молекулярного кислорода, стабилизирующегося в его структуре, составляет порядка 0.05, а для Ag_2O порядка 0.001.

В результате работы были получены и детально исследованы окисленные наночастицы серебра с высоким содержанием кислорода $\text{O}/\text{Ag} > 1$. Было показано, что на кластерах серебра размером менее 3 нм стабилизируются преимущественно молекулярные формы кислорода с сохранением металлического состояния частиц. При увеличении размеров происходит глубокое окисление частиц с образованием оксидных соединений Ag_2O , AgO_x , где $x > 1$, представляющих собой агломераты с высокой поверхностью межблочных границ. Как молекулярный, так и атомарный кислород в составе оксидных структур такого типа обладает высокой реакционной способностью по отношению к CO при комнатной температуре.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 10-03-00441а

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ЗОЛОТА, НИКЕЛЯ И ПЛАТИНЫ, НАНЕСЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТЬ ГРАФИТА

Гатин А.К., Гришин М. В., Кирсанкин А.А., Колченко Н.Н., Харитонов В.А., Шуб Б.Р.

ИХФ РАН, Москва, ул.Косыгина, 4, kirsankin@mail.ru

Использование в качестве катализаторов металлических наночастиц позволяет резко увеличить эффективность химических превращений. Однако в большинстве случаев физико-химические характеристики наночастиц, используемых в качестве катализаторов, остаются неизвестными. В нашей работе методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии и Оже-спектроскопии были определены размеры и структура наночастиц Au , Ni и Pt , расположенных на поверхности высокоупорядоченного пиролитического графита (0001), их электронное строение и химический состав.

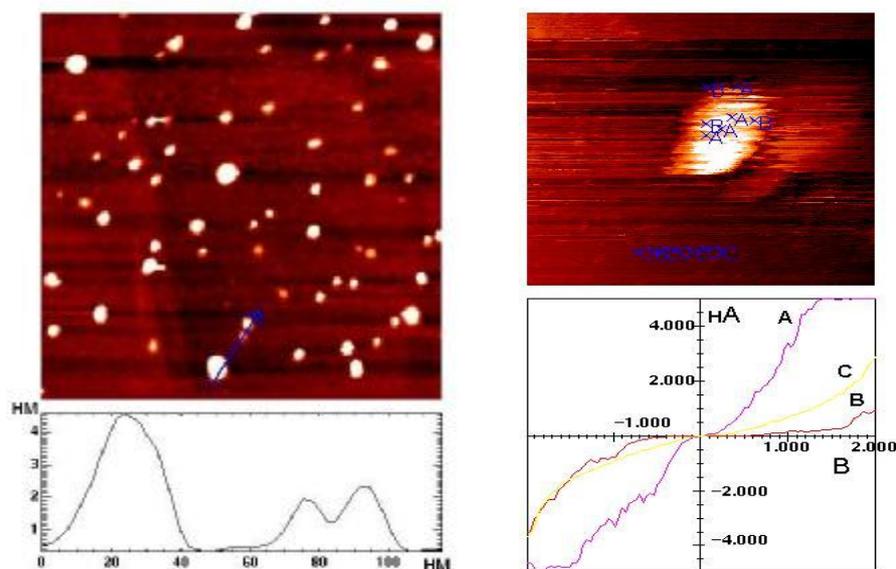


Рис.1. Единичные наночастицы на основе никеля, нанесенные на поверхность графита (размер кадра - 481 x 481 нм) и профиль образца вдоль стрелки, указанной выше (слева); топографическое изображение наночастицы на основе никеля и вольтамперные зависимости, измеренные на наночастице (А и В) и графите (С) (справа)

Для приготовления исследовавшихся нами образцов использовался метод лазерного электродиспергирования (ЛЭД), разработанный в ФТИ им. А.Ф.Иоффе [1]. Метод ЛЭД позволил дозированно нанести на поверхность пиролитического графита наночастицы золота, никеля и платины. Топографические измерения, выполненные в условиях сверхвысокого вакуума ($P = 1 \times 10^{-10}$ Тор) на сканирующем туннельном микроскопе «Omicron» (Omicron Nanotechnology), показали, что в зависимости от условий нанесения на поверхности графита могли формироваться покрытия как в виде тонких пленок, состоящих из наночастиц, так и изолированных наночастиц (Рис.1 слева). Было установлено, что наночастицы имеют сферическую форму. Характерные размеры наночастиц золота составляют 2-3 нм, в то время как размеры наночастиц на основе никеля и платины колеблются в пределах от 2 до 20 нм.

Измерения вольтамперных зависимостей наноконтакта СТМ в различных точках на поверхностях образцов, показали, что проводимость наночастиц золота превышает проводимость графита и соответствует чистому металлу. В то же время, вольтамперные зависимости наночастиц на основе никеля и платины, как правило, имеют участок с нулевой проводимостью $dI/dV = 0$, который обычно рассматривается как запрещенная зона. Это означает, что наночастицы никеля и платины окислены. Оже-спектры, полученные на Оже-спектрометре СМА-100 (Omicron Nanotechnology), подтвердили результаты туннельной спектроскопии, обнаружив присутствие кислорода в образцах, содержащих наночастицы никеля и платины. Было также установлено, что наночастицы на основе никеля и платины неоднородны по структуре: проводимость различных участков наночастиц может значительно отличаться (Рис.1 справа).

Адсорбция молекулярного водорода на наночастицах золота приводит к снижению проводимости, а на наночастицах на основе никеля и платины – к увеличению проводимости. Результаты численного моделирования особенностей электронного строения (Рис.2 слева), определяющих характер туннельного переноса электронов в наноконтакте, содержащем кластеры металлов, проведенные для систем $Me_{13}@GN$ ($Me = Au, Pt, G = H, O, N = 0-12$), находятся в качественном согласии с экспериментальными данными. Примечательно, что водород адсорбируется на наночастицах золота даже при комнатной температуре, в отличие от упорядоченной поверхности монокристаллического

золота. Рассчитанная энергия диссоциативной адсорбции H_2 на нанокластере Au14 – 6.2 кКал/моль (7.6 кКал/моль по результатам работы [2]). Основным фактором, определяющим активность наноструктурированного золота, представляется наличие значительного количества низкокоординированных атомов.

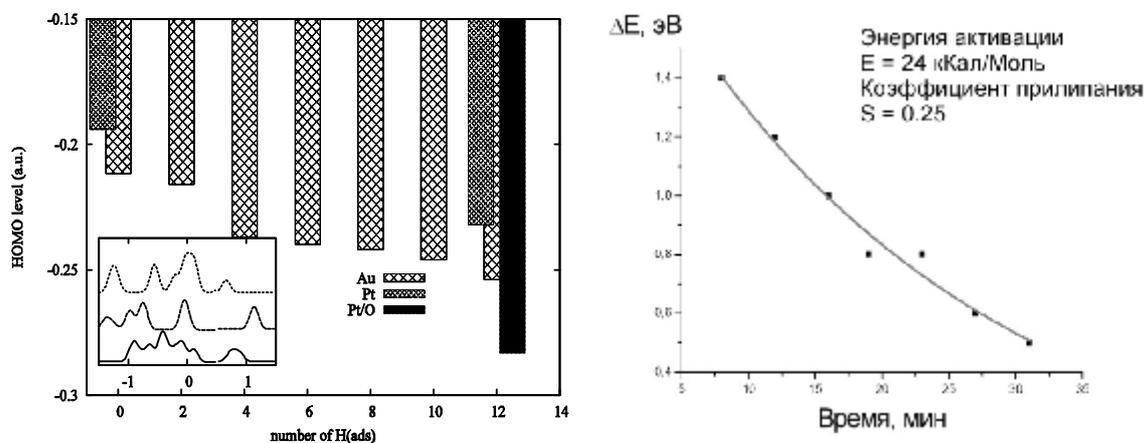


Рис.2. Зависимость положения уровня НОМО кластера Au13 от количества адсорбированного водорода. Показано также положение НОМО для систем Pt13, Pt13@H12, Pt13@O12, и на вставке — плотность состояний в окрестности уровня Ферми (слева); зависимость ширины запрещенной зоны от времени экспозиции (справа)

На примере изолированной наночастицы платины, покрытой оксидом, впервые была изучена кинетика ее взаимодействия с водородом. По вольтамперным зависимостям наноконтакта СТМ, измеренным непосредственно при напуске в камеру СТМ молекулярного водорода (суммарная экспозиция образца в H_2 составила около 1500 Ленгмюр, $1 \text{ Л} = 1 \times 10^{-6} \text{ Тор} \times \text{сек}$), были определены значения энергии активации (24 кКал/моль) и средний коэффициент прилипания водорода к поверхности наночастицы ($S=0.25$). Оценка значений энергии активации и коэффициента прилипания была сделана в предположении о линейной зависимости между шириной участка с $dI/dV=0$ и величиной заполнения поверхности наночастицы Pt кислородом и первом порядке реакции по кислороду (Рис.2 справа).

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, гранты №№ 10-03-00602, 11-03-00342, 11-03-00814 и 12-03-00176. Численные расчеты выполнены с использованием ресурсов МСЦ РАН.

Литература:

1. Kozhevin V.M., Yavsin D.A., Kouznetsov V.M., Busov V.M., Mikushkin V.M., Nikonov S.Yu., Gurevich S.A., Kolobov A. // J. Vac. Sci. Techn. B, 2000. V. 18. №3. P. 1402.
2. Barrio L., et al // J.Chem.Phys., 2006. V.125. P.164715.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТОДОМ МОДЕЛИРОВАНИЯ ДИФРАКЦИОННЫХ КАРТИН ОДНОМЕРНО РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ ОБЪЕКТОВ

Леонтьева Н.Н.¹⁾, Черепанова С.В.²⁾, Степанова Л.Н.¹⁾, Бельская О.Б.¹⁾, Цыбуля С.В.²⁾, Дроздов В.А.³⁾

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54, E-mail: n_n_leonteva@list.ru

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 5

³ -Омский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук

Слоистые двойные гидроксиды, известные также как гидротальцито-подобные соединения (гидротальциты) или анионные глины, имеющие общую формулу $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} [A^{n-}]_{x/n} \cdot yH_2O$, где M^{2+} и M^{3+} двух- и трех- валентные катионы металлов, A^{n-} - межслоевой анион, достаточно широко изучались в последние годы в связи их потенциальным применением как предшественников оксидных катализаторов, анионных обменников, нанокмпозитов, двумерных нанореакторов и др. [1-2].

В настоящей работе была исследована реальная дефектная структура предшественников катализаторов дегидрирования Mg-Al гидротальцитов с разными соотношениями катионов в слое 2:1, 3:1, 3,7:1, 4,5:1 с CO_3^{2-} анионами в межслоевом пространстве и активированная форма – с преимущественно OH^- анионами. Синтез образцов CO_3^{2-} формы был выполнен методом соосаждения [3], активация для перевода в OH^- форму была выполнена методом обратимой реструктуризации [4].

Распространенным методом исследования дефектной структуры таких материалов является метод рентгеновского структурного анализа. Гидротальциты могут содержать планарные дефекты, которые не могут быть описаны в рамках теории о трехмерном упорядочении, которая заложена в традиционно используемом для анализа структуры методе Ритвельда. Рассмотрение этих систем возможно в предположении о нарушении порядка в одном направлении. Такой подход реализован в программных комплексах DIFFaX [5] и Defect [6]. Эти программы позволяют рассчитывать интенсивности дифракционных пиков для дефектных кристаллов, содержащих когерентные планарные дефекты, такие как двойники и дефекты упаковки.

С использованием данных программ были выполнены модельные расчеты влияния дефектов упаковки, турбостратности, смешанослойности, а также таких факторов как анизотропия размеров частиц и количество молекул воды в межслоевом пространстве на дифракционные картины гидротальцитов. Полученные зависимости были применены к реальным образцам.

Моделирование экспериментальных дифрактограмм показало, что при синтезе методом соосаждения карбонатных форм гидротальцита, происходит образование преимущественно дефектов упаковки, при этом, вне зависимости от катионного состава, доля дефектов упаковки во всех случаях практически одинакова.

Для активированных гидротальцитов, содержащих преимущественно OH^- анионы, при соотношении Mg:Al выше 2:1 происходит формирование многофазной системы. Появляются наряду с остаточной фазой гидротальцита, фаза $Mg(OH)_2$ и дополнительные рефлексы в значениях $2\theta=14^\circ$ и 22° . Моделирование показало, что данные

рефлексы могут относиться к фазе, состоящей из слоев гидротальцита с прослойками слоёв $Mg(OH)_2$.

Литература

1. V.Rives, Nova science Publisher, New York, 2001
2. X.Duan, D.G.Evance, Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH&Co. K, 2006
3. Бельская О.Б., Леонтьева Н.Н, Гуляева Т.И., Доронин В.П., Зайковский В.И., Лихолобов В.А. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 5. С. 778.
4. О.Б. Бельская, Т.И. Гуляева, Н.Н. Леонтьева, В.И. Зайковский, Т. В. Ларина, Т. В. Киреева, В.П. Доронин, В.А. Лихолобов, Кинетика и катализ 2011. Т.52. № 6. С. 899-909
5. M. M. J. Treacy, J. M. Newsam & M. W. Deem 1991, Proc. Roy. Soc. Lond. A433, 499–520
6. Tsybulya S.V., Cherepanova S.V., Soloviyova L.P. Journal of Structural Chemistry. 1996. Т. 37. № 2. С. 332-334.

***IN SITU* ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА НА Pt(111) МЕТОДАМИ РФЭС И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**

Миллер А.В., Каичев В.В., Просвирин И.П., Бухтияров В.И.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

Сегодня метанол рассматривается как наиболее перспективный энергоноситель: его можно использовать как в классических двигателях внутреннего сгорания, так и в специальных топливных элементах для получения электричества [1]. Кроме того, образующийся в процессе разложения метанола синтез-газ, при добавлении его к традиционному топливу, существенно снижает как расход топлива, так и концентрацию вредных примесей в выхлопных газах двигателя [2]. Известно, что синтез-газ можно получать таким способом на поверхности металлов платиновой группы, однако механизм данного процесса до конца не ясен. Данная работа ставит целью изучить механизм разложения метанола на платине в условиях повышенных давлений.

В докладе представлены результаты *in situ* исследования механизма разложения и окисления метанола на поверхности монокристалла платины с гранью (111) при давлениях ~ 0.01 мбар. Совместное использование методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и масс-спектрометрии позволило связать химический состав поверхности платины с ее каталитической активностью. Показано, что разложение метанола протекает по двум параллельным маршрутам: полное дегидрирование до СО и разложение метанола с разрывом связи С-О в одном из интермедиатов реакции. Следует отметить, что ранее в условиях сверхвысокого вакуума на Pt(111) наблюдали только дегидрирование метанола до СО [3]. Это противоречие можно объяснить высоким активационным барьером и, как следствие, малой вероятностью разрыва связи С-О. В результате в условиях сверхвысокого вакуума концентрация углеродсодержащих частиц СН_x, образующихся путем активации связи С-О, ничтожно мала. С ростом давления скорость образования и концентрация этих частиц на поверхности могут существенно увеличиться. Действительно, в фотоэлектронных спектрах поверхности, записанных при давлении ~ 0.01 мбар, мы наблюдаем интенсивную линию в районе 284.2 эВ, которая соответствует углеводородным фрагментам СН_x. Данные углеводородные отложения препятствуют дальнейшей адсорбции метанола, в результате чего скорость

дегидрирования метанола относительно мала и, выраженная в TOF – частоте оборотов реакции на одном активном центре, составляет всего $\sim 0.1 \text{ с}^{-1}$ при 550 К.

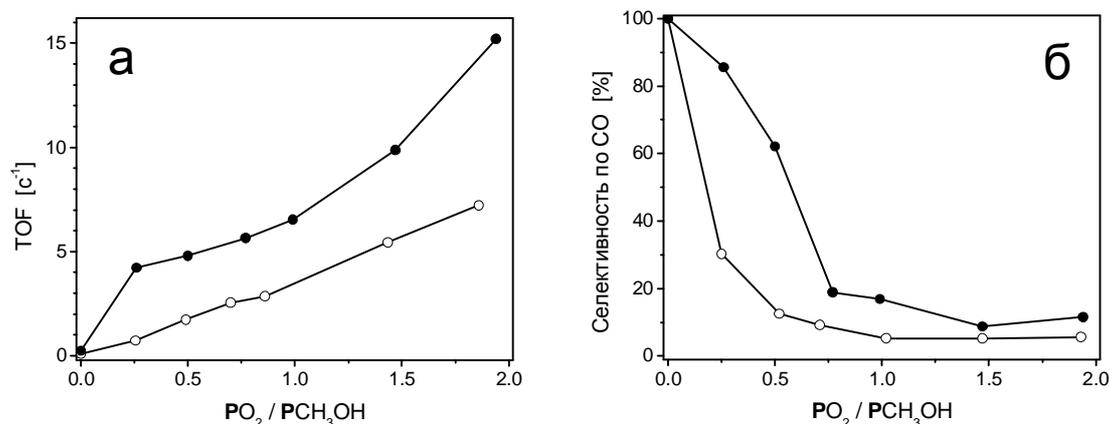


Рис. 1. Скорость реакции (а) и селективность по СО (б) при температуре 550 К в зависимости от соотношения реагентов; ○ – на Pt(111), ● – на дефектной поверхности платины.

Кислород проявляет высокую активность по отношению к данным углеводородным отложениям: при нагреве кристалла платины в смеси метанола и кислорода до температуры $\sim 450 \text{ К}$ они удаляются с его поверхности. Скорость реакции при этом увеличивается на 1-2 порядка. В присутствии кислорода помимо продуктов дегидрирования – СО и водорода, в газовой фазе наблюдаются также и продукты полного окисления – СО₂ и вода. Вероятно, СО₂ и вода образуются в основном путем окисления адсорбированных на поверхности СО и Н. Однако наличие на поверхности платины обнаруженных нами НСОО-групп указывает на возможность и «формиатного» механизма образования СО₂: $\text{НСОО} \rightarrow \text{СО}_2 + \text{Н}$ [4]. Показано, что увеличение доли кислорода в смеси приводит к росту скорости реакции и к уменьшению селективности по СО и водороду (Рис. 1). Следует отметить, что даже в избытке кислорода в исследованной области температур 350-650 К платина находится в металлическом состоянии.

Показано, что реакция окисления метанола на платине является структурно-чувствительной. Для изучения влияния дефектов проводили *in situ* исследования с использованием дефектной поверхности платины, которую получали путем обработки «идеальной» поверхности монокристалла ионами аргона с энергией $\sim 3 \text{ кэВ}$. Установлено, что как скорость реакции, так и селективность по СО и водороду на дефектной поверхности существенно выше, чем на «идеальном» монокристалле. Данный эффект хорошо выражен при 550 К (Рис. 1), однако с увеличением температуры он становится менее заметным вследствие отжига дефектов.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Президиума РАН на 2012 г. «Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов» (Программа № 24).

Литература

1. T.B. Reed, R.M. Lerner, *Science* 1973, **182**, 1299.
2. V. Houel, P. Milington, R. Rajaram, A. Tsolakis, *Appl. Catal. B* 2007, **77**, 29.
3. B.A. Sexton, *Surf. Sci.* 1981, **102**, 271.
4. M. Endo, T. Matsumoto, J. Kubota, K. Domen, C. Hirose et al., *J. Phys. Chem. B* 2001, **105**, 1573.

МОДЕЛЬНЫЕ ПЛАТИНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ *IN SITU* ИССЛЕДОВАНИЙ

Нартова А.В.^{а,б}, Бухтияров А.В.^а, Гарачелю А.^в, Коэмец Е.Г.^{а,б}, Бекк И.Э.^а, Квон Р.И.^а

^а *Институт катализа им. Г.К. Борескова, 630090, пр. Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия*

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

^в *Purdue University, 47907, 480 Stadium Mall Drive, West Lafayette, IN, USA*

E-mail: nartova@catalysis.ru

Прогресс в области современного катализа тесно связан с развитием *in situ* методик, обеспечивающих уникальную структурную или спектроскопическую информацию о катализаторе в реакционных условиях. Однако использование таких методов для изучения «реальных», промышленных катализаторов – в основном, наноразмерных частиц металлов, нанесенных на пористые оксидные подложки, – затруднено вследствие следующих затруднений: сложность химического состава, непроводящая подложка, экранирование металла носителем и т.д. Эти проблемы могут быть решены путем создания специальных моделей катализаторов, упрощающих системы и при этом адаптированных к требованиям методов.

В данной работе для моделирования одного из наиболее практически значимых промышленных катализаторов – платины на оксиде алюминия – использовался специально разработанный модельный носитель – тонкая пленка Al_2O_3 (толщина ~1.2 нм), сформированная на поверхности фольги алюминий содержащего сплава фекралой. Методами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) было показано, что от описанных в литературе моделей предложенную систему отличают развитый рельеф и высокая стабильность на воздухе, а также по отношению к обработкам в растворах. Последнее делает возможным нанесение активного компонента из растворов предшественников. Проводящий субстрат под тонкой пленкой оксида позволяет: 1) осуществлять быстрый равномерный нагрев образца; 2) использовать метод СТМ для изучения морфологии поверхности; 3) решить проблему подзарядки при записи РФЭС спектров, как результат, использовать синхротронное излучение, что невозможно для реального пористого оксида алюминия. Последнее открывает дополнительные возможности при проведении *in situ* РФЭС - экспериментов, в частности, позволяет повысить давление реакционной среды над образцом.

Специально для предложенных носителей была разработана процедура нанесения Pt методами «мокрой химии». В основу положена адсорбция платины из водного раствора $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ с последующим восстановлением в H_2 . Финальный размер частиц, формирующихся на поверхности носителя, определяется составом раствора предшественника $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]/\text{HNO}_3$. Показано, что, используя этот метод, можно контролировать средний размер частиц с хорошей точностью. Так, согласно данным СТМ, были приготовлены образцы Pt/ Al_2O_3 /FeCrAl, в которых средний размер частиц платины варьировался от 1.8 нм до десятков нанометров.

Покрытие поверхности модельного Al_2O_3 платиной определялось каталитическим тестированием образцов в реакции гидрирования этилена в статическом реакторе. Было показано, что варьирование условий нанесения позволило приготовить образцы с покрытием Pt от 0.02 до 0.97 ML. Полученные оценки хорошо согласуются с данными СТМ, а именно: средним размером частиц и распределением частиц по поверхности. В то же время, СТ - микроскопия может быть использована для изучения образцов с покрытием платины менее 0.02 ML, что невозможно при тестировании в реакции гидрирования этилена из-за ограничений по чувствительности метода.

Прежде чем использовать предложенную систему в качестве модельного катализатора, было необходимо сравнить данную планарную модель с катализаторами на пористых носителях. С этой целью методом РФЭС были исследованы особенности взаимодействия платинового предшественника с поверхностью различных кристаллических модификаций оксида алюминия: α - Al_2O_3 (удельная площадь поверхности $5.3 \text{ м}^2/\text{г}$), θ - Al_2O_3 ($110 \text{ м}^2/\text{г}$) и γ - Al_2O_3 ($244 \text{ м}^2/\text{г}$). Полученные данные сопоставлены с результатами аналогичных экспериментов на $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ ($\sim 0.06 \text{ м}^2/\text{г}$). РФЭС - измерения проводились в режиме быстрой записи спектров, что позволило минимизировать восстанавливающее действие рентгеновского излучения. Анализ данных показал, что в случае α - Al_2O_3 исходно вся платина находится в состоянии Pt(IV), в то время как на поверхности γ - Al_2O_3 и θ - Al_2O_3 обнаружена смесь Pt(II) и Pt(IV). Аналогичная смесь была обнаружена на поверхности модельного носителя. Частичное восстановление платины происходит уже на стадии нанесения при формировании сверхмелких частиц и сильном взаимодействии с поверхностью носителя, характер которого определяется типом последнего.

С использованием приготовленных модельных катализаторов Pt/ Al_2O_3 /FeCrAl методом *in situ* РФЭС была исследована адсорбция NO в диапазоне температур 320 - 620K. Для начала эксперименты проводились в газовой ячейке РФЭС спектрометра VG ESCALAB, оснащенного источником рентгеновского излучения $\text{AlK}\alpha$, при давлении NO ~ 1 Па. Было обнаружено, что обработка образцов Pt/ Al_2O_3 /FeCrAl в данных условиях приводит к появлению двух пиков N1s с энергиями связи в районе 399 эВ и 403 эВ. Адсорбционные состояния были идентифицированы как $\text{N}_{\text{адс}}$ and $\text{N}_2\text{O}_{\text{адс}}$, соответственно. Повышение температуры приводит к снижению интенсивности линии, приписываемой $\text{N}_2\text{O}_{\text{адс}}$, и увеличению $\text{N}_{\text{адс}}$ вплоть до определенного предельного уровня. Дальнейший рост температуры ведет к десорбции формы $\text{N}_{\text{адс}}$. Использование синхротронного излучения (Elektronenspeicherring BESSY II, Berlin) позволило увеличить давление NO над поверхностью образца до ~ 15 Па и приблизить условия проведения РФЭС - экспериментов к парциальным давлениям NO, представляющим интерес с точки зрения очистки выхлопов автомобилей. В ходе экспериментов не удалось обнаружить адсорбционное состояние $\text{N}_{\text{адс}}$ ни при одной из использованных температур. При этом форма $\text{N}_2\text{O}_{\text{адс}}$ была стабильна при температурах до 420K, при более высоких температурах форма постепенно уходила и возвращалась в ходе охлаждения образца. Таким образом, полученные данные указывают на сильную зависимость адсорбционного взаимодействия от условий проведения эксперимента, что может быть использовано в практических целях.

Предложенные модели Pt/ Al_2O_3 /FeCrAl весьма близки к «реальным» катализаторам по химическому составу и морфологии поверхности. В то же время создание катализаторов с контролируемым размером частиц весьма перспективно для изучения размерных эффектов. Использование таких моделей существенно расширяет границы применимости инструментальных методов, в том числе, работающих в режиме *in situ*, в области фундаментального катализа. Возможности *in situ* исследований, выполняемых с использованием предложенных моделей, были продемонстрированы на примере изучения адсорбции NO на Pt наночастицах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук МК-5112.2012.3, а также Программы Президиума РАН № 21, Проект 21.51.

ПОЛИКАПИЛЛЯРНЫЕ КОЛОНКИ С ПОРИСТЫМ СЛОЕМ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ДИВИНИЛБЕНЗОЛА ДЛЯ СВЕРХБЫСТРОГО ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

*Николаева О.А.^{а,б}
email: nikolga@catalysis.ru*

^а *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия*

^б *Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова 2, Новосибирск, Россия*

Одним из путей ускорения хроматографического процесса в газовой хроматографии является использование поликапиллярных колонок (ПКК), которые представляют собой пакет из нескольких тысяч параллельных капилляров микронного диаметра, работающих одновременно в качестве колонок.

В настоящее время для реализации газоадсорбционного варианта хроматографии известны ПКК с пористыми слоями на основе оксида алюминия, оксида кремния и политриметилсилилпропина. Однако, область использования разработанных газоадсорбционных ПКК достаточно ограничена. Вместе с тем известно, что соединения самых различных химических классов можно успешно разделить с использованием сорбентов на основе пористых сополимеров дивинилбензола (ДВБ).

Данная работа посвящена разработке нового типа поликапиллярных газоадсорбционных колонок с пористым слоем на основе органических сополимеров дивинилбензола для сверхбыстрого разделения различных классов химических соединений, а так же исследованию хроматографических свойств полученных колонок.

Малый диаметр капилляров ПКК не позволяет для их приготовления использовать традиционные методы нанесения неподвижных фаз, основанные на локализации заранее готового твердого сорбента на поверхность капилляров. Такие методы приводят к неравномерному распределению частиц твердого сорбента внутри колонки, а в ряде случаев, и к закупорке капилляров. Поэтому для получения ПКК на основе органических полимеров ДВБ был предложен метод синтеза сорбента непосредственно внутри капилляра. Такой метод позволяет приготовить адсорбционный слой из гомогенных жидких реактивов, легко заполняющих всю колонку и легко удаляемых из неё. Сам метод состоит в том, что внутри каждого из капилляров инициируют реакцию радикальной полимеризации мономеров в среде растворителя, в результате чего происходит осаждение полимера на стенке капилляра. После синтеза пленки растворитель с мономерами, не вступившими в реакцию, удаляют. Таким образом, удается сформировать стабильный пористый слой на поверхности капилляров.

Предложенный метод нанесения пористого слоя позволил впервые получить новый тип поликапиллярных колонок на основе сополимеров ДВБ для экспрессного газохроматографического анализа. Разработанные колонки в отличие от газоадсорбционных ПКК других типов позволяют с удовлетворительной эффективностью (до 2000 т.т. при длине колонок 30 см) разделять не только легкие углеводороды, но и соединения других химических классов: спиртов, кетонов, сложных эфиров, ароматических соединений. Метод приготовления позволяет регулировать селективность ПКК и тем самым получать колонки с необходимыми разделительными свойствами для решения конкретной аналитической задачи. В работе представлены данные по исследованию хроматографических свойств колонок. Изучены загрузочные свойства ПКК на основе сополимеров ДВБ и проведено их сравнение с ПКК других типов. Найдены зависимости эффективности от скорости потока газа-носителя и определены оптимальные ско-

рости потока носителя. Определены значения полярностей колонок при использовании различных сополимеров к дивинилбензолу.

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ $\text{PdO}_x(\text{s}) \leftrightarrow \text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2(\text{b})$ и ЕГО ВЛИЯНИЕ НА АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ Pd/CeO_2 В РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО

Осадчий Д.Ю.^{а,б}, Гуляев Р.В.^а, Стонокус О.А.^а, Славинская Е.М.^а, Иванова А.С.^а, Боронин А.И.^{а,б}

^аИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, ул. Лаврентьева, 5, 630090

^бНовосибирский Государственный Университет, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, 630090

osad_dyu@catalysis.ru

Значительная часть катализаторов низкотемпературного окисления представляет собой благородные металлы, нанесенные на оксиды элементов с переменной валентностью. Взаимодействие активного компонента с данными оксидами часто сопровождается внедрением ионов благородного металла в решетку оксида с образованием совместных поверхностных соединений. Поэтому наличие фазового равновесия поверхность – объем активного компонента в катализаторах НТО может оказывать решающее влияние на активность катализаторов, и это явление необходимо детально исследовать. В этой связи большой интерес представляет изучение образования соединений, структур и фаз как на поверхности катализатора, так и в приповерхностных слоях его кристаллической решетки.

Ранее было показано [1], что состояние палладия на поверхности активных в реакции НТО СО катализаторов Pd/CeO_2 , приготовленных методом пропитки представлено двумя формами: твердым раствором замещения $\text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ в поверхностных и приповерхностных слоях решетки оксида церия ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 337.8 - 338.0$ эВ, рис.1), и окисленными палладиевыми кластерами размером менее 1 нм, закрепленными на поверхности твердого раствора ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 336.7 - 336.0$ эВ, рис.1). При этом нанесение палладия методом пропитки по влагоемкости приводит к образованию двух данных состояний палладия практически независимо от основных параметров приготовления катализатора (содержание палладия, размер частиц носителя, температура прокаливания и т.д.).

Для исследования фазы твердого раствора, используя метод соосаждения, была приготовлена серия катализаторов $\text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ с различным содержанием палладия. Полученные твердые растворы были охарактеризованы методами РФЭС, ПЭМВР, РФА, так же были исследованы их каталитические свойства.

Было показано стабилизирующее влияние палладия на структуру оксида церия, заключающееся в отсутствии существенного спекания фазы CeO_2 при высоких температурах прокаливания. Образцы Pd/CeO_2 , приготовленные методом пропитки по влагоемкости при прокаливании при 800°C полностью теряли низкотемпературную активность в реакции $\text{CO} + \text{O}_2$, по причине спекания носителя и образования наночастиц оксида палладия (рис.1.), в то время как образцы $\text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$, приготовленные методом соосаждения при равном содержании палладия сохраняли низкотемпературную активность, что видно из рис. 1. на примере катализатора $\text{Pd}_{0.01}\text{Ce}_{0.99}\text{O}_2$. Состояние палладия на по-

верхности данных образцов было представлено твердым раствором $\text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ и окисленными палладиевыми кластерами.

Кроме того в работе были исследованы особенности фазового равновесия $\text{PdO(s)} \rightleftharpoons \text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2(\text{b})$ на примере твердых растворов с высоким содержанием палладия 10% вес. Детальный анализ данных РФЭС позволил оценить распределение ионов палладия по глубине фазы катализатора. Также был обнаружен и изучен промотирующий эффект калия, который заключается в стабилизации ионных форм палладия и церия при образовании структуры катализатора в процессе соосаждения и последующего прокаливания. Эти эффекты с привлечением данных структурных методов исследования будут подробно обсуждены в докладе.

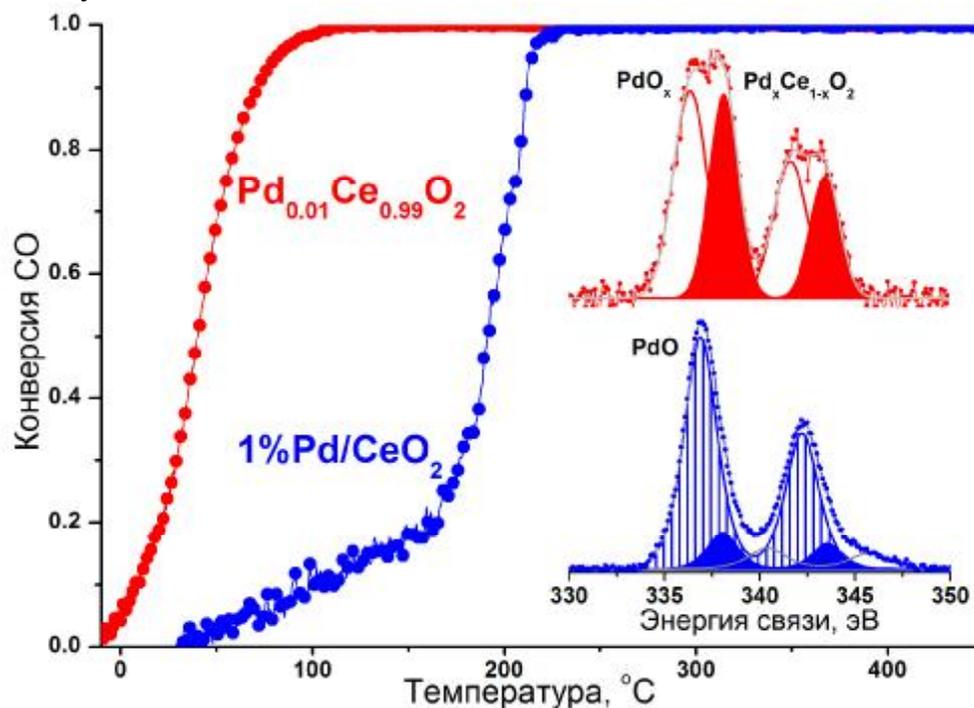


Рис. 1. Зависимость конверсии CO от температуры и РФЭС-спектры линии Pd3d, полученные для катализаторов 1%Pd/CeO₂ и $\text{Pd}_{0.01}\text{Ce}_{0.99}\text{O}_2$, предварительно прокаленных при 800°C на воздухе.

Литература

1. A.I. Boronin, E. M. Slavinskaya, I. G. Danilova, R. V. Gulyaev, Yu. I. Amosov, P. A. Kuznetsov, I. A. Polukhina, S. V. Koscheev, V. I. Zaikovskii, A. S. Noskov, *Catalysis today* 2009, **144**, 201.

ОСОБЕННОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОЛИНА В УСЛОВИЯХ ОФ ВЭЖХ

Парамонова А. С., Курбатова С. В.

*Самарский государственный университет. Кафедра физической химии и хроматографии.
Ул. Акад. Павлова, 1. г. Самара, 443011.*

Установление взаимосвязи между строением и свойствами соединений различной природы относится к одной из фундаментальных задач современной химии. Серьезное внимание в таких исследованиях уделяется веществам, обладающим биологической активностью, что определяется необходимостью моделирования лекарственных препаратов с заданными свойствами.

Среди биологически активных соединений вполне заслуженный интерес вызывает хинолин и его многочисленные производные, большое внимание к химии которых определяется высокой физиологической активностью этого ряда веществ.

В связи с этим целью настоящей работы явился анализ влияния строения молекул производных хинолина (4-карбоксихинолинов и 4-аминохинолинов) на их хроматографическое удерживание в обращенно-фазовой жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ).

Хроматографическое исследование проводили на жидкостном хроматографе Varian ProStar с УФ-спектрофотометрическим детектором ProStar 325 ($\lambda = 254$ нм) на октадецилированном силикагеле Separon – C₁₈ (150 x 3,3 мм, размер частиц сорбента 7 мкм). В качестве элюентов применяли смеси ацетонитрил - вода различного состава.

Хинолин является электронодефицитным гетеролитическим соединением и проявляет основные свойства за счет неподеленной электронной пары атома азота. Введение в молекулу заместителей, обладающих ярко выраженной специфичностью, оказывает существенное влияние на распределение электронной плотности в молекуле и, следовательно, на возможность различного вида взаимодействий с молекулами сорбента и элюента, что и определяет хроматографическое поведение сорбатов.

Нами установлено влияние природы, числа и положения заместителей в молекуле на удерживание исследованных соединений. Показано, что зависимость величин удерживания от физико-химических характеристик для цинхониновых кислот соответствует закономерностям обращенно-фазового варианта ВЭЖХ, в то время как основной характер 4-аминохинолинов приводит к существенным отклонениям от типичных зависимостей. Такое хроматографическое поведение этих производных, вероятно, может быть результатом взаимодействия основных аминогрупп сорбатов с остаточными силанольными группами модифицированного силикагеля. В случае кислотного характера сорбатов, таких как, например, цинхониновые кислоты, конкурентные взаимодействия их молекул с сорбентом и элюентом приводят к проявлению практически линейной зависимости между удерживанием и физико-химическими характеристиками сорбатов. Существенную роль в хроматографическом удерживании производных цинхониновых кислот играет способность молекул аналитов к образованию водородной связи с компонентами подвижной фазы.

НОВЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ КИСЛОРОДНОЙ СТЕХИОМЕТРИИ В ОКСИДАХ СО СМЕШАННОЙ ИОН-ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

Старков И. А.

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

Материалы на основе сложных оксидов со смешанной ион-электронной проводимостью (МИЕС) привлекают внимание возможностью их применения в газовой и энергетической областях промышленности. Они могут быть использованы для получения чистого кислорода из воздуха, каталитической конверсии метана в синтез газ, для получения СО и Н₂ из СО₂ и Н₂О путем прямого термического разложения, в качестве электродов для твердотельных топливных элементов.

Кислородная стехиометрия смешанных оксидов является важным фактором, влияющим на ионную проводимость. Обычно, для определения кислородной стехиометрии как функции от парциального давления кислорода, используются трудоемкие методы термогравиметрического и кулонометрического анализа. В первом случае возникают проблемы при создании газовых смесей с низким парциальным давлением кислорода, во втором, - необходима сложная герметичная YSZ ячейка, совмещающая свойства кислородного насоса и датчика. В обоих случаях могут быть использованы только дискретные значения парциального давления кислорода для определения кислородной стехиометрии.

Нами был разработан способ определения кислородной стехиометрии в смешанных оксидах, основанный на изучении выделения кислорода в трубчатом реакторе при ступенчатой смене атмосферы входящего парциального давления кислорода от 0.2 до 10⁻⁵ атм. Из полученных результатов видно, что выделение кислорода в широком диапазоне давлений протекает в квазиравновесном режиме, что позволяет получить равновесную кислородную стехиометрию, как функцию от парциального давления кислорода. Сравнение экспериментальных и литературных данных для известных нестехиометрических перовскитов подтверждает адекватность предложенного метода.

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ Pd/CeO₂ КАТАЛИЗАТОРОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО

О.А. Стонкус^{а,б}, Е.М. Славинская^а, В.И. Зайковский^{а,б}

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

^б*Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск, Россия*

Активность металл-оксидных катализаторов окисления, содержащих металлы платиновой группы, зависит от химического и структурного состояния активного компонента, его дисперсности, характера взаимодействия с носителем.

В данной работе проведено исследование Pd-нанесенных катализаторов низкотемпературного окисления СО, отличающихся по содержанию палладия, методам приго-

товления и способам обработки. Для получения информации о структуре катализаторов был использован метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения в обычном и сканирующем режимах в совокупности со спектральными методами - энерго-дисперсионным рентгеновским микроанализом (EDX) и спектроскопией энергетических потерь электронов (EELS). Основной целью работы является выявление взаимосвязи каталитической активности со структурными свойствами частиц активного компонента, их взаимодействием с носителем CeO_2 .

Катализаторы, содержащие 1-5% Pd, характеризуются высокой дисперсностью палладия. В образцах 1%Pd/ CeO_2 , прокаленных при 450-600 °С, не удастся обнаружить Pd в виде частиц. При этом спектры EDX этих образцов показывают присутствие палладия. Ответить на вопрос о структурном состоянии палладия в этих катализаторах позволяет компьютерное моделирование изображений. Показано, что кластеры Pd атомарной дисперсности могут быть обнаружены на снимках по изменению контрастности изображения кристаллической решетки носителя. В катализаторах с содержанием палладия 1-2%, прокаленных при 600-800 °С, наблюдается палладий в виде частиц размером не более 1-2 нм. Установлено, что наночастицы Pd стабилизируются на носителе CeO_2 за счет эпитаксии: Pd(111)// CeO_2 (111) (рисунок 1а). Увеличение концентрации палладия до 5% и температуры прокаливания до 800 °С приводит к тому, что палладий в катализаторе присутствует в виде металлических наночастиц размером до 5 нм.

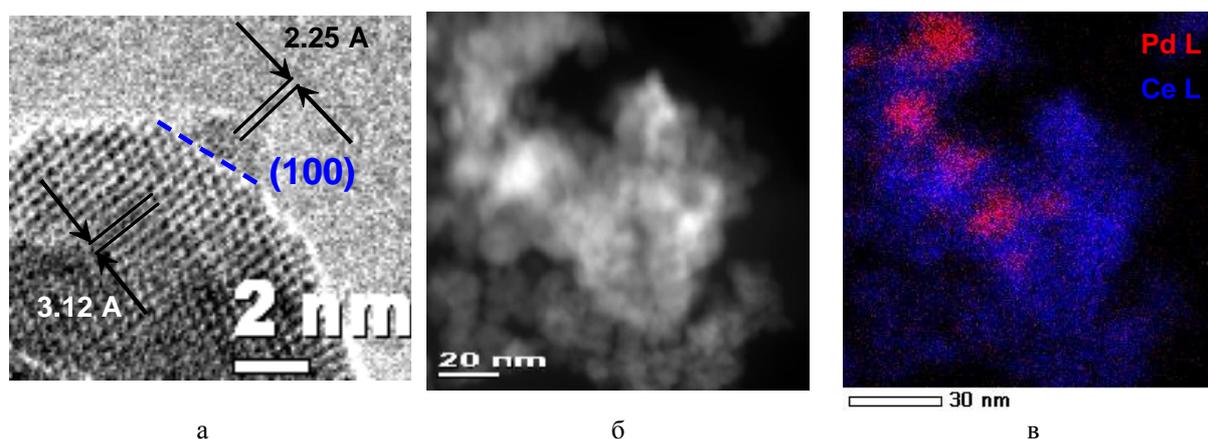


Рис. 1. а) Кластер Pd^0 , эпитаксиальный на грани (100) CeO_2 ; б) Темнопольный снимок участка образца 7%Pd/ CeO_2 -450°С; в) картирование EDX того же участка (красный цвет - сигнал Pd L, синий – Ce L), показывающее образование структур типа “core-shell“, где “core” – PdO, “shell” – CeO_2 .

Отметим, что в соответствии с данными РФЭС исходное состояние палладия является оксидным [1], а появление металлических кластеров может быть связано с воздействием электронного пучка в микроскопе и моделирует воздействие реакционной среды, приводящее к частичному восстановлению поверхности катализаторов.

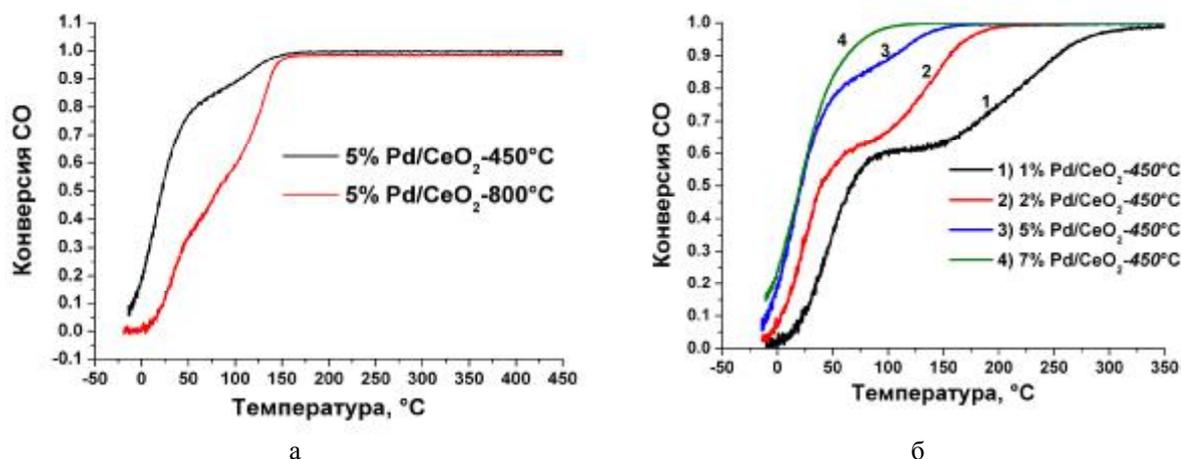


Рис. 2. Температурная зависимость конверсии СО для катализаторов: а) 5%Pd/CeO₂, прокаленных при 450 и 800 °С; б) 1, 2, 5, 7%Pd/CeO₂, прокаленных при 450 °С.

Как видно из рисунка 2, катализаторы, содержащие Pd, нанесенный на оксид церия, имеют высокую активность в реакции окисления СО при низкой температуре. Установлено, что каталитическая активность напрямую связана с размерами частиц активного компонента. Так, например, температура зажигания (T_{10}) составляет -10 и 22 °С для 5%Pd/CeO₂ катализаторов, прокаленных при 450 и 800 °С, соответственно. В то время как T_{10} составляет 22, 3 и -10 °С для Pd/CeO₂-450°С катализатора, содержащего 1, 2 и 5 % Pd, соответственно.

В катализаторах, содержащих 7 и более процентов Pd, как и в случае 5%-содержания, наблюдаются наночастицы Pd⁰, эпитаксиально связанные с поверхностью CeO₂. Кроме того, использование спектральных методов EDX-картирования, а также EELS-спектроскопии позволило установить характер взаимодействия палладия с носителем за счет образования структур типа “core-shell” (оксид PdO, покрытый носителем CeO₂, рисунок 1б, в) и изменение электронного состояния церия. Каталитические испытания (рисунок 2б) показывают увеличение активности таких катализаторов в области низких температур (T_{10} значительно ниже -10°С). Пористость оксида церия, покрывающего частицы оксида палладия, обеспечивает доступность активного компонента для реакционной среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (контракт No. 14.740.11.0419).

1. E. Slavinskaya, R. Gulyaev, O. Stonkus, A. Zadesenets, P. Plyusnin, Y. Shubin, S. Korenev, A. Ivanova, V. Zaikovskii, I. Danilova, A. Boronin, *Kinet. Catal.* 2011, **52**, 282.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОЕДИНЕНИЙ ГАФНИЯ

В.В. Студенок, Д.Г. Лисиенко, М.А. Домбровская

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» г. Екатеринбург, Мира, 19

lis-dg@yandex.ru

В настоящее время гафний и материалы на его основе находят широкое применение в металлургии, ядерной энергетике, машиностроении и других отраслях. Потребительские свойства материалов существенно зависят от содержания примесей, определение которых требует применения современных высокочувствительных методов.

Целью работы являлась разработка масс-спектрометрической методики определения Al, Mg, Ti, Cr, Ni, Cu, Mo, Sn, Nb, W, Mn, Fe, В, Ве в гафниевых материалах, характеризующейся низкими пределами обнаружения.

Измерения проводили на квадрупольном масс-спектрометре ELAN 9000 (Perkin Elmer) с индуктивно связанной плазмой в качестве источника ионов (ИСП-МС). Исходными соединениями для приготовления растворов служили гидроксид, оксигидроксид и металлический гафний. Растворение гидроксида проводили в соляной кислоте, оксигидроксид и металлический гафний растворяли во фтороводородной кислоте при нагревании. Для растворения оксигидроксида также опробованы хлороводородная и серная кислоты, но полного растворения достичь не удалось.

Исследовано влияние концентрации гафния и кислотности растворов на аналитические сигналы определяемых элементов. Отмечено значительное уменьшение интенсивности пиков аналитов при увеличении концентрации основного компонента, обуславливающее необходимость поддержания в растворах одинакового содержания гафния, не превышающего 1г/дм^3 . Изменение вида и концентрации кислоты вызывает изменение характеристик раствора и оказывает влияние на генерацию аэрозоля [1]. Изучены зависимости сигналов аналитов от концентрации азотной и фтороводородной кислот. Установлено, что влияние азотной кислоты отсутствует до ее объемной доли в растворе 10%, а фтороводородная кислота подавляет сигналы аналитов при объемной доле более 1%. Таким образом, для предотвращения гидролиза и сорбции примесей стенками посуды в анализируемых растворах поддерживали концентрацию азотной кислоты 1%, а фтороводородной - не более 1%.

Методом линейных экспериментов оптимизированы параметры работы масс-спектрометра, а именно: мощность высокочастотного генератора 1300Вт, скорость транспортирующего потока аргона $0,88\text{ дм}^3/\text{мин}$. Следует подчеркнуть, что присутствие в растворе матричного элемента в выбранной концентрации практически не влияет на оптимальный расход пробоподающего потока аргона.

Оценены информационные характеристики методики. Пределы обнаружения для большинства элементов составляют не хуже $3 \cdot 10^{-5}\%$, но для Fe, В, Ве получены более высокие значения. Высокие пределы обнаружения легких элементов (В и Ве) связаны с тем, что для них в существенной степени проявляется кулоновское расталкивание более тяжелыми ионами (например, матричными) в ионном пучке. Для Fe высокие пределы обнаружения объясняются невозможностью определения низких содержаний железа по пику основного изотопа $^{56}\text{Fe}^+$ из-за прямого переложения, вызванного образованием в индуктивно связанной плазме иона $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, и низкой чувствительностью пика иона изотопа ^{57}Fe в связи с его малым содержанием в природной смеси, составляющим всего 2,2 %.

Оценивание метрологических характеристик методики в условиях повторяемости и промежуточной воспроизводимости показало, что разработанная методика правильная и характеризуется относительной полной погрешностью от 6 до 10% в концентрационном диапазоне от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-1}\%$ (к гафнию), что соответствует обычному уровню значения метрологических характеристик методик ИСП-МС.

Рекомендовано для снижения пределов обнаружения Fe, V, W опробовать методы эмиссионного спектрального анализа с применением в качестве источников возбуждения индуктивно связанной плазмы и дугового разряда.

Литература

1. Э.Г. Чудинов Атомно-эмиссионный анализ с индуктивно связанной плазмой // Сборник итоги науки и техники. Серия аналитическая химия. Т.2, М. 1990.

ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ РОДИЯ, ПАЛЛАДИЯ И СЕРЕБРА В АТМОСФЕРЕ O_2 МЕТОДАМИ РЭМ И ЭДС

Супрун Е.А., Саланов А.Н.

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева 5

Благородные металлы широко используются в качестве катализаторов в химической промышленности и в нейтрализаторах выхлопных газов автомобильного транспорта [1]. Например, палладий применяется в промышленных процессах каталитического сжигания метана [2], родий используется в дожигателях выхлопных газов [3], а серебро в процессах парциального окисления этилена [4]. Однако, металлические катализаторы, широко применяемые в процессах каталитического окисления, подвергаются воздействию окислительной среды, и в результате меняют свою структуру и состав, что приводит к изменению их активности. Это обуславливает необходимость проведения исследований процессов окисления и коррозии благородных металлов в атмосфере кислорода. В ряду металлов Rh, Pd и Ag с существенно различающимися величинами энергии решетки (E_p) 6.10, 3.63 и 2.65 эВ, в атмосфере O_2 могут образовываться оксиды Rh_2O_3 , PdO и Ag_2O , имеющие теплоту образования -356, -119 и -31 кДж/моль (на 1 моль оксида). Данная работа направлена на исследование микроструктуры и химического состава образцов Rh, Pd и Ag обработанных в атмосфере O_2 при $T = 400 - 1500$ К с целью установления влияния величины энергий решетки на характер окисления и рекристаллизации этих металлов в атмосфере O_2 .

Для исследования использовали поликристаллические фольги толщиной ~ 40 мкм. Образцы обрабатывали в проточном кварцевом реакторе в атмосфере O_2 ($P_{O_2} \sim 1$ атм) при скорости потока ~ 1.5 л/ч в интервале температур 400 – 1500 К в течении трех часов. Исследования микроструктуры поверхности проводили с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM-6460 LV (Jeol), концентрацию кислорода в металлах определяли энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) INCA Energy-350 (Oxford Instruments).

В результате исследования химического состава и микроструктуры поверхности поликристаллических образцов Rh(poly), Pd(poly) и Ag(poly), обработанных в атмосфере O_2 при $T = 400 - 1500$ К были установлены основные закономерности окисления

этих металлов и влияние величины E_p на характер их окисления. На рис. 1 приведены полученные зависимости количества поглощенного металлами кислорода от температуры обработки образцов в атмосфере O_2 , кривые 1, 2 и 3 соответствующие Rh, Pd и Ag. Из рис. 1 видно, что по мере увеличения температуры обработки образцов в O_2 для Ag количество поглощенного кислорода меняется в интервале $\sim 11-24$ ат.%. Для Pd при 600 – 1100 К происходит постепенное увеличение количества поглощенного кислорода от 8 до 50 ат.%, далее наблюдается постепенное понижение. Для Rh при 600 – 1200 К также возрастает количество поглощенного кислорода от 15 до 65 ат.% и далее практически не меняется. Из анализа полученных зависимостей и микроснимков были выделены три температурных интервала (А, Б и В) в которых протекают одни и те же процессы для этих металлов. При низких температурах (интервал А) в результате процессов диссоциативной хемосорбции кислорода на поверхности и растворения в объеме, на поверхности постепенно формируются частицы оксидов. При средних температурах (интервал Б) частицы оксидов постепенно собираются в агломераты, из которых формируются кристаллы оксидов (рис. 2). При высоких температурах (интервал В) начинают разлагаться кристаллы оксидов, в следствие чего постепенно формируются межзеренные границы и кристаллические фасетки металлов, которые постепенно покрывают поверхность растущих зерен. Для металлов Rh, Pd и Ag наблюдаются существенные отличия в размерах и положениях выделенных температурных

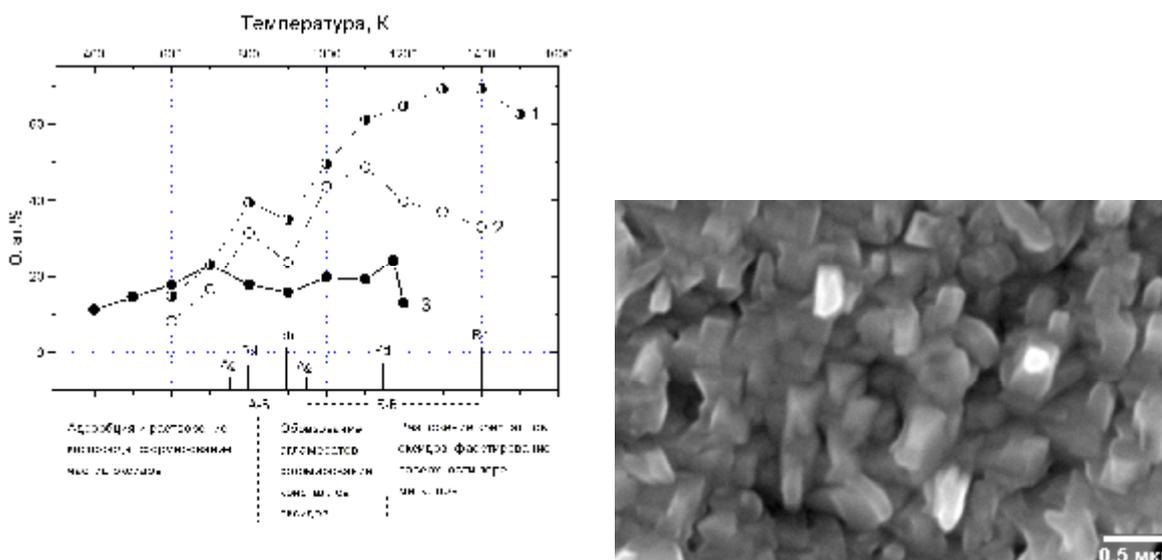


Рис. 1. Зависимости количества растворенного кислорода в металле от температуры обработки образцов в атмосфере кислорода. Кривая 1 – Rh. Кривая 2 – Pd. Кривая 3 – Ag.

Рис. 2. Микрофотография поверхности поликристаллической фольги Pd(poly) после отжига в атмосфере O_2 при температуре 1000 К в течении трех часов.

Интервалов (рис.1). Так положение границ между интервалами А и Б в ряду Rh, Pd и Ag уменьшается - 900, 800 и 750 К, соответственно. Положение границ между Б и В равно 1400, 1150 и 950 К. Уменьшение температуры при которой протекают процессы образования кристаллов оксидов и фасетирование поверхности зерен в этом ряду металлов, может быть связано с понижением энергии решетки и теплоты образования соответствующего оксида. Также в этом ряду металлов наблюдается уменьшение размера частиц оксидов, образующихся при низких температурах (интервал А). Для Rh размер частиц составляет $\sim 50-100$ нм, для Pd $\sim 25-50$ нм и для Ag $\leq 25-50$ нм. Размер

кристаллов оксидов формирующихся при средних температурах (интервал Б), также уменьшается и составляет для Rh ~ 500-1000 нм, Pd ~ 250-500 нм и Ag ≤ 250-500 нм. При высоких температурах (интервал В) наблюдается смещение температурного интервала при котором протекает фасетирование поверхности растущих зерен металлов в сторону меньших температур в этом ряду металлов.

Литература

1. <http://www.platinum.matthey.com/applications/>
2. Dragos Ciuparu, Maxim R. Lyubovsky, *Catalysis Reviews*, vol. 44, no. 4, pp. 593-649, **2002**
3. В.Е. Nieuwenhuys, *Advances in catalysis*, vol. 44, pp. 259-328, **1999**
4. *Applied industrial catalysis*, Edited by В.Е. Leash, vol. 1, Academic press, **1983**

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В КАТАЛИЗАТОРАХ ГИДРОПРОЦЕССОВ СОСТАВА Ni-Mo-S/C МЕТОДОМ АЭС-ИСП

Шилова А.В., Киреева Т.В., Бакланова О.Н., Василевич А.В.

Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН) anya_nauka@mail.ru

В последние годы в нефтепереработке отмечается возрастание роли и значения гидропроцессов (гидроочистка, гидрокрекинг, гидродепарафинизация). Это обусловлено такими объективными факторами, как увеличение доли сернистых и высокосернистых нефтей, углубление переработки нефти и ужесточение требований к качеству нефтепродуктов [1]. Решение проблемы гидропереработки нефтепродуктов невозможно без использования высокоэффективных катализаторов. В промышленности в основном используются гетерогенные катализаторы, представляющие собой сульфиды никеля, кобальта, молибдена, нанесенные на окись алюминия. Однако ужесточение требований к качеству топлива стимулирует создание новых катализаторов. Одной из областей развития каталитических технологий в последние годы является все возрастающий интерес к синтезу катализаторов гидропереработки с использованием углеродных материалов в качестве носителей. При разработке сульфидных катализаторов важно контролировать содержание серы на всех этапах их формирования и исследования.

Общепринятым методом определения серы в углеродных материалах является сжигание образца в токе воздуха при температуре 950-1000 °С и поглощение образующегося сернистого и серного ангидридов раствором перекиси водорода с серной кислотой [2]. Содержание сульфат-ионов в полученных растворах определяют, как правило, гравиметрическим или титриметрическим методом.

В случае анализа углеродных материалов, содержащих молибден, сжигание образцов в данных условиях может привести к значительным потерям молибдена в виде летучего MoO₃. Кроме того, применяемые для дальнейшего количественного определения серы методы слишком трудоемки и требуют использования большого количества дополнительных реактивов.

В связи с вышеизложенным, нами была изучена возможность изменения условий пробоподготовки углеродных образцов, содержащих молибден, в частности, снижение

температуры сжигания, а также возможность применения метода АЭС-ИСП для количественного определения серы в полученных растворах.

Для исследования были взяты три образца, представляющие собой сульфидированные Ni-Mo системы на мезопористом углеродном материале – Сибунит. Образцы отличались между собой содержанием элементов активного компонента и текстурой носителя.

Процедуру пробоподготовки выполняли согласно существующей методике [2], но при температуре $T = 650^{\circ}\text{C}$, что предотвращает потери молибдена. Измерение концентрации серы, в полученных после сжигания проб растворах выполняли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой Varian-710ES. Определение вели по методу добавок, для предотвращения матричных эффектов. Массовую долю серы рассчитывали по разности между содержанием серы в анализируемом и холодном растворах.

Для проверки правильности определения серы методом АЭС-ИСП, полученные результаты сравнивали с данными гравиметрического анализа, основанного на осаждении сульфат-ионов в виде BaSO_4 из полученных после сжигания проб растворов. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1.
Результаты количественного определения серы в образцах, полученные методом АЭС-ИСП в сравнении с данными гравиметрического анализа

№ образца	Содержание S, % масс.	
	Методом АЭС-ИСП	Гравиметрическим методом
№1	$3,35 \pm 0,11$	$3,31 \pm 0,10$
№2	$3,46 \pm 0,10$	$3,35 \pm 0,17$
№3	$3,04 \pm 0,13$	$3,07 \pm 0,23$

Как видно из таблицы, результаты определения серы двумя методами сопоставимы. Расхождение средних значений по критерию Стьюдента статистически незначимо.

Таким образом, нами предложен подход к анализу катализаторов гидропроцессов состава Ni-Mo-S/C, позволяющий вести количественное определение серы в данных системах методом АЭС-ИСП.

Литература

1. Н. Н. Томина, А. А. Пимерзин, И. К. Моисеев, Российский химический журнал, 2008, т. LII, №4, С. 41-52.
2. ГОСТ 25699.9 – 90.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЮМОХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ, ФОРМИРОВАНИЯ *in situ* ИЗ АКТИВИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ И трет – БУТИЛХЛОРИДА, В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

Арбузов А.Б.^а, Дроздов В.А.^{а, б}, Казаков М.О.^а, Лавренов А.В.^а, Лихолобов В.А.^{а, б}

^аИППУ СО РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск, 644040

^бОНЦ СО РАН, пр. К. Маркса, 15, Омск, 644024

Так как катализатор всегда подвержен действию реакционной среды, то установление истинных активных форм, участвующих в превращениях, представляет фундаментальный интерес. В последнее время в литературе рассматривается перспективный метод синтеза *in situ* каталитически активных алюмохлоридных комплексов из активированного алюминия (Al^*) и *трет*-бутилхлорида (ТБХ). В разных средах формируются *in situ* разные по составу алюмохлоридные комплексы. Цель данной работы – провести сравнительное исследование каталитически активных алюмохлоридных комплексов, образующихся *in situ* в различных средах.

Ранее нами было показано, что каталитически активные ионные алюмохлоридные комплексы общего состава $[Al_nCl_{3n+1}]^-$ ($n=1, 2$) формируются *in situ* из металлического алюминия, активированного жидким металлическим сплавом Ga-In, и жидкой фазы ТБХ [1]. В этих условиях, по данным газовой хромато-масс-спектрометрии (ХМС), хлоралкан дегидрохлорируется до хлороводорода и изобутена, который вступает в реакцию сопряженной олигомеризации.

При взаимодействии Al^* с ТБХ в среде жидкого изобутана наряду с ионными комплексами $[Al_nCl_{3n+1}]^-$ ($n=1-3$) *in situ* формируются молекулярные комплексы типа $AlCl_3 \times трет-C_4H_9Cl$ [2]. Состав этих комплексов зависит от молярного отношения исходных реагентов. По данным ХМС в этих условиях образуются C_5-C_9 алканы, разветвленного строения.

Из всех алюмохлоридных комплексов состава $[Al_nCl_{3n+1}]^-$ ($n=1-3$) и $mAlCl_3 \times трет-C_4H_9Cl$ ($m=1,2$), полученных *in situ* в жидкой алкилирующей среде изобутан – бутены, определяющую роль играют ионы $[HCl \times Al_2Cl_7]^-$, которые имеют возмущенную структуру [3].

Взаимодействие Al^* с газовой фазой ТБХ резко отличается. На рис. 1 приведена динамика взаимодействия Al^* с газообразным ТБХ во времени. Видно, что в первоначальные моменты времени в ИК спектрах регистрируются валентные колебания связей C-Cl при 587 см^{-1} и C-H в области $2800-3000\text{ см}^{-1}$. После длительного индукционного периода (98-100 час.) в ИК спектре регистрируется появление новых п.п. при 3086 ; 1661 и 889 см^{-1} , относящихся к валентным колебаниям связей C-H, C=C и внеплоскостным деформационным колебаниям связи C-H в структурном фрагменте C=C-H. Полученные результаты указывают на образование газообразного олефина при взаимодействии Al^* с газовой фазой ТБХ. Методом ХМС со степенью совпадения 0.91 установлено, что в газовой фазе присутствует изобутен.

Таким образом, взаимодействие Al^* с газовой фазой ТБХ сопровождается протеканием реакции дегидрохлорирования ТБХ до изобутена. Отсутствие дальнейших превращений олефина указывает на отсутствие каталитически активных алюмохлоридных форм. Однако характер взаимодействия Al^* с газовой фазой ТБХ не противоречит известным литературным данным [4,5].

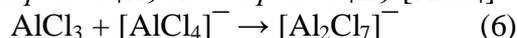
По-видимому, такое различие обусловлено образованием промежуточной частицы $AlCl$ в разных фазах. При взаимодействии Al^* с ТБХ протекают реакции типа:



Тогда как при взаимодействии с жидкой фазой ТБХ протекают реакции типа:



Образующийся в реакции (3) хлорид алюминия по термодинамически разрешенным реакциям образует каталитически активные алюмохлоридные комплексы:



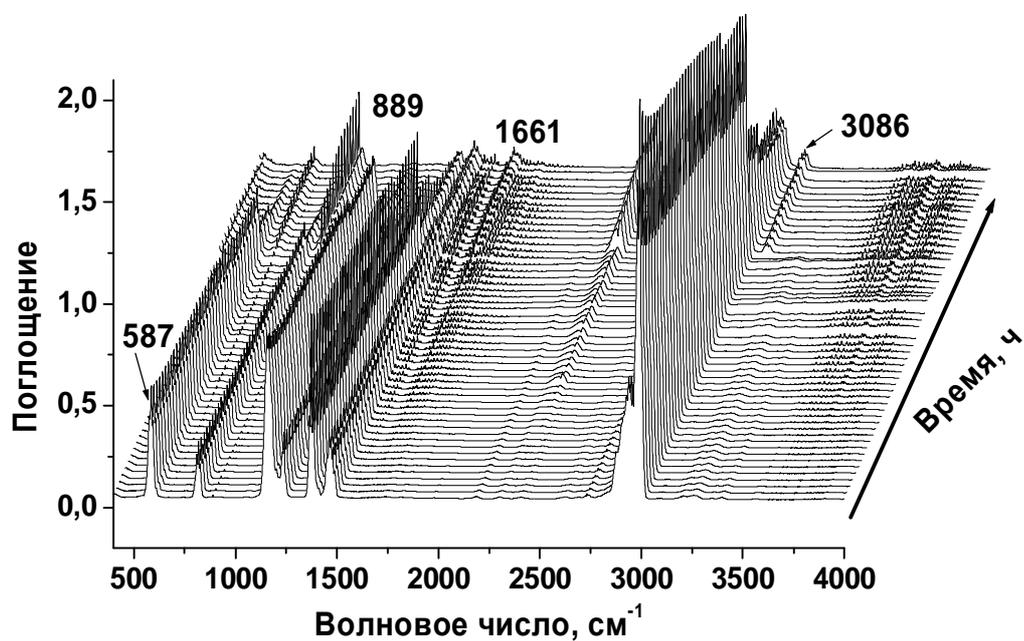


Рис. 1. Динамика взаимодействия Al* с газообразным ТБХ во времени в области комнатных температур

Литература

1. А.Б. Арбузов, В.А. Дроздов, В.А. Лихолобов и др., *Кинетика и катализ* 2010, **51**, 354.
2. В.А. Дроздов, А.Б. Арбузов, М.В. Тренихин и др., *Химия в интересах устойчивого развития* 2011, **19**, 51.
3. А.Б. Арбузов, В.А. Дроздов, В.А. Лихолобов и др., *Кинетика и катализ*, в печати.
4. Ю.Б. Макарычев, А.Г. Акимов, А.А. Азаров, *Поверхность: Физика, химия, механика* 1985, 143.
5. В.Е. Bent, R.G. Nuzzo, B.R. Zegariski et.al., *J. Am. Chem. Soc.* 1991, **113**, 1137.



Кинетика и катализ

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛА КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

Аюшеев А.Б., Таран О.П., Серяк И.В., Подъячева О.Ю., Исмагилов З.Р., Пармон В.Н.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
a.ayusheev@gmail.com*

Жидкофазное каталитическое окисление кислородом воздуха является эффективным методом очистки сточных вод от таких высокотоксичных соединений, как, например, фенол и его производные [1]. Однако жидкофазное окисление обычно проводится при высоких давлениях и высоких температурах, что приводит к большим экономическим затратам в связи с высоким уровнем потребления энергии.

Использование катализаторов позволяет снизить температуру проведения указанных процессов и давление кислорода, увеличить их скорости и глубину минерализации экотоксикантов. Одними из наиболее перспективных катализаторов для жидкофазного окисления являются катализаторы на основе углеродных носителей и благородных металлов (Ru, Pt, Pd) в качестве активных компонентов, благодаря своей высокой активности и устойчивости к вымыванию активного компонента [2].

Азотсодержащие углеродные нановолокна (N-УНВ) являются перспективными носителями благодаря своим специфическим структурно-текстурным характеристикам, высокой механической прочности и химической инертности по сравнению с обычными активными углями. Кроме того, введение азота в структуру открывает большие возможности регулирования свойств углеродных материалов, таких например, как морфология, площадь и химический состав поверхности, а также электропроводящие свойства. Тем не менее, в настоящее время нет данных о том, как азот, входящий в состав углеродных нановолокон влияет на эффективность катализаторов на основе углеродных нановолокнистых носителей в окислении органических соединений.

Данная работа посвящена изучению влияния свойств азотсодержащих углеродных нановолокон (N-УНВ) на каталитическую активность рутениевых катализаторов (Ru/N-УНВ) в жидкофазном окислении фенола кислородом воздуха.

Азотсодержащие УНВ (0, 2.0 и 6.8 вес.% N) были синтезированы методом термического разложения смеси C_2H_4/NH_3 ($C_{NH_3} = 50$ и 75 об.%) в присутствии катализатора $65Ni-25Cu-10Al_2O_3$ при $550\text{ }^\circ C$ в течении 1 часа [3], с последующей промывкой полученного углеродного материала соляной кислотой для удаления катализатора. Мезопористый графитоподобный углеродный материал Сибунит-4 был использован в работе в качестве носителя для приготовления катализаторов сравнения. Наночастицы рутения были нанесены на углеродный носитель методом пропитки из водного раствора $Ru(NO)(NO_3)_3$ с последующей сушкой и восстановлением в токе водорода при $300\text{ }^\circ C$ в течении 2 часов. Были приготовлены образцы с содержанием рутения 1 и 3 весовых %.

Морфология приготовленных катализаторов была изучена методами низкотемпературной адсорбции азота и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Полученные результаты свидетельствуют о том, что нанесение рутения не приводит к существенному изменению текстуры образцов. Только для катализаторов с содержанием рутения 3% наблюдается некоторое уменьшение удельной площади поверхности и объема пор, в то время как средний диаметр пор несколько увеличивается. Такой результат можно объяснить тем, что частицы активного компонента блокируют мелкие поры носителя. Исследование образцов Ru/C методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что все образцы содержат частица рутения округлой

формы и средний размер таких частиц от 1,3 до 1.5 нм., то есть азот не влияет на дисперсность металла на поверхности носителя.

Синтезированные 1% и 3% Ru/ N-УНВ образцы испытаны в качестве катализаторов окислительной деструкции фенола кислородом воздуха в водном растворе при температуре 140°C и давлении 50 атм. В качестве образцов сравнения в тех же условиях мы испытали рутений-содержащие (Ru/C) катализаторы на углеродном графитоподобном материале Сибунит-4. Ru-содержащие катализаторы показали каталитическую активность более высокую, чем «чистые» углеродные образцы. Причем активность катализаторов на основе азотсодержащих носителей примерно в 1,5 раза выше, чем активность катализаторов, не содержащих азот в своей структуре. Каталитические свойства катализаторов на основе Сибунита-4 и N-УНВ (0% N) оказались близкими. Полученный результат может свидетельствовать о влиянии азота в составе углеродного носителя на каталитические свойства Ru/C катализаторов жидкофазного глубокого окисления. Более высокая активность азотсодержащих катализаторов может объясняться более высокой электрической проводимостью азотсодержащих носителей. Различия в наблюдаемой активности 1% и 3% катализаторов составили примерно 2.5 раза. Учитывая одинаковую дисперсность катализаторов, следовало бы ожидать трехкратную разницу в активностях 1% и 3% катализаторов. По-видимому, некоторый вклад в наблюдаемую активность вносит гомогенное окисление фенола без участия катализатора.

Таким образом, исследовано влияние содержания азота в составе нановолокнистых углеродных носителей на морфологию и каталитические свойства катализаторов Ru/C и Pt/C в реакции глубокого жидкофазного окисления фенола кислородом воздуха. Показано, что введение в состав носителя азота не влияет на дисперсность Ru/C катализаторов, но приводит к увеличению их каталитической активности примерно в 1.5 раза, что может объясняться более высокой проводимостью носителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП "Кадры на 2009-2013 г.г.", «Российско-Французской лаборатории по катализу» и гранта РФФИ (№09-03-93114).

Литература

1. V. Mishra, V. Mahajani, J. Joshi, *Ind Eng Chem Res.* 1997, **13**, 2-48.
2. F. Stüber, J. Font, A. Fortuny, C. Bengoa, *Top. Catal.* 2005, **33**, 3-50.
3. A. Shalagina, Z. Ismagilov, O. Podyacheva, R. Kvon, V. Ushakov, *Carbon.* 2007, **45**, 1808–1820.

МАССИВНЫЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ СПЛАВЫ КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКИ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ХЛОРУГЛЕВОДОРОВ В УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

Бауман Ю.И., Мишаков И.В., Ведягин А.А., Супрун Е.А., Буянов Р.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Новосибирск, пр. академика Лаврентьева 5, bauman@catalysis.ru

Хлорированные углеводороды являются важными интермедиатами и продуктами химической промышленности [1]. В то же время, их производство часто сопряжено с образованием большого количества промышленных отходов, в состав которых в основном входят хлорированные алканы, олефины и хлорароматические соединения. Жидкие хлорорганические отходы создают серьезную экологическую проблему: их нельзя подвергать захоронению и некаталитическому сжиганию по причине образования диоксинов. По разным оценкам, в России образуется до 100 тыс. тонн таких отходов в год, из которых не более 30% подвергается переработке.

Проблема уничтожения хлорорганических отходов должна быть решена путем создания квалифицированной технологии их утилизации [2]. В настоящее время существует целый спектр разнообразных способов переработки отходов, которые обладают определенными преимуществами и недостатками. В мировой и отечественной практике отходы хлорорганических производств в основном утилизируются методом термообезвреживания (сжигания), в результате которого безвозвратно теряется углеродная составляющая (в виде углекислого газа), а также имеет место загрязнение атмосферы продуктами сгорания [3].

В данной работе предлагается принципиально иной подход к решению проблемы – каталитическое разложение хлорсодержащих углеводородов на массивных металлических катализаторах с образованием углеродных нановолокон (УНВ). Ранее в работе [4] было показано, что массивные сплавы на основе никеля могут выступать в качестве предшественников для синтеза самоорганизующихся каталитических систем Ni/УНВ. В основе метода приготовления таких катализаторов лежит управляемый процесс углеродной эрозии, приводящий к самопроизвольному диспергированию массивных сплавов. Получаемые таким образом катализаторы Ni/УНВ обеспечивают выход углеродного продукта, на 1-2 порядка превышающий таковой для традиционных нанесенных катализаторов Ni/Al₂O₃.

В докладе будут представлены результаты исследования процесса углеродной эрозии массивных сплавов на основе железа (сталь-3, фехраль) в процессе обработки реакционной смесью, содержащей пары 1,2-дихлорэтана и водород, на массивных железосодержащих катализаторах. В работе исследовано влияние различных параметров на протекание процесса: 1) способ активации поверхности массивного сплава; 2) температура обработки реакционной смесью; 3) состав предшественника катализатора.

По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), полученный продукт представляет собой совокупность углеродных нановолокон, диаметр которых находится в широких пределах: от 80 до 250 нм (Рис. 1А). Кроме того, для железного сплава, содержащего в своем составе хром, обнаружено формирование металлических волокон диаметром более 5 мкм (Рис. 1Б). На представленном рисунке хорошо видна зависимость типа продукта от состава массивного сплава. Так, если в результате углеродной эрозии FeCrAl сплава образуются углеродные и металлические волокна, то в случае со сталью-3 происходит накопление углеродного продукта, представляющего собой ко-

роткие лентообразные волокна диаметром 1-2 мкм (Рис. 1В). Также на поверхности стали отмечается формирование хорошо окристаллизованных частиц металла размером от 0.5 мкм до нескольких микрон (Рис. 1Г).

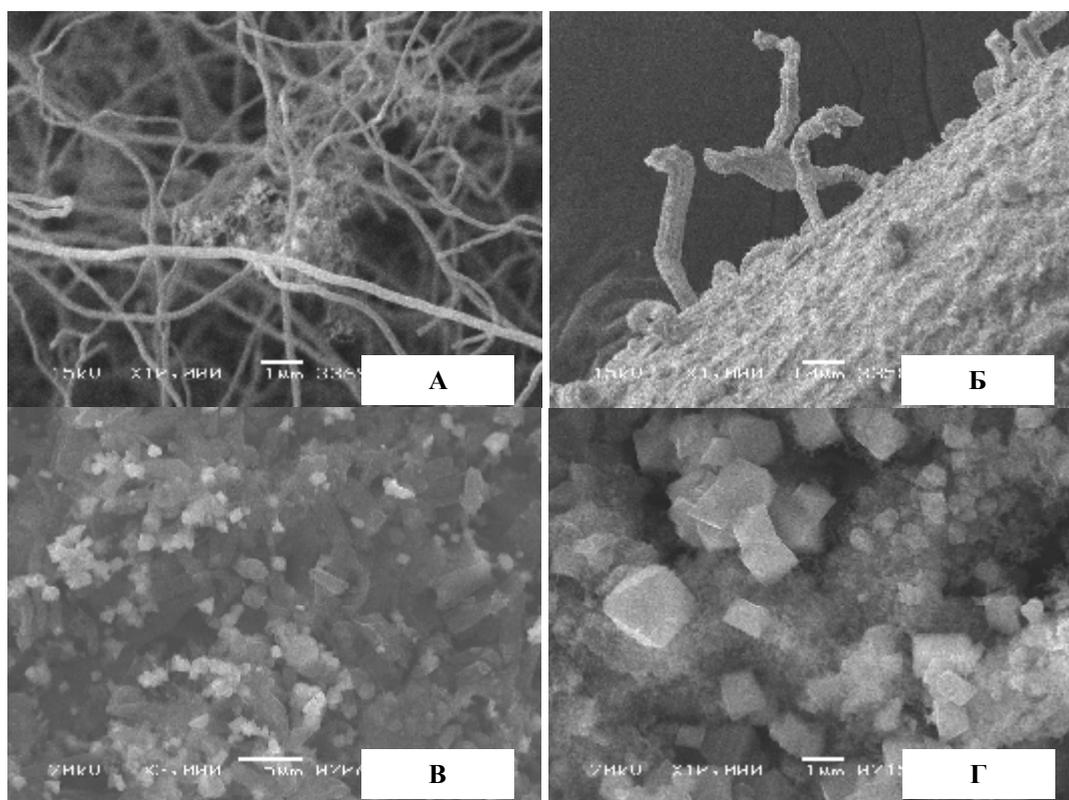


Рис. 1. Снимки СЭМ поверхности массивных сплавов на основе железа, обработанных в реакционной смеси $C_2H_4Cl_2/H_2/Ar$ при $700^\circ C$: А, Б, – FeCrAl (фехраль); В, Г – Сталь-3.

Было установлено, что в отличие от никелевых систем для железосодержащих массивных сплавов существуют серьезные термодинамические ограничения, связанные с высокой склонностью железа к образованию хлоридов. Сравнительный анализ эффективности использования массивных сплавов на основе различных металлов в качестве предшественников для катализаторов переработки хлоруглеводородов будет также представлен в докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки РФ (грант Президента РФ №МК-3711.2011.3) и в рамках проекта ОХНМ РАН (№ 5.2.2).

Литература

1. Е.В. Голубина, Е.С. Локтева, Т.С. Лазарева, Б.Г. Костюк, В.В. Лунин, В.И. Симагина, И.В. Стоянова, *Журн. Кинетика и катализ* 2002, Т.45, **2**, 199.
2. Г.С. Дасаева, М.Р. Флид, Л.М. Карташов, Ю.А. Трегер, *Журн. Кат. в пром-ти* 2002, **5**, 24.
3. Л.М. Карташев, Ю.А. Трегер, М.Р. Флид, А.А., Колобов, Т.Л. Калюжная, *Журн. Химпром. сегодня* 2009, **2**, 34.
4. Ю.И. Бауман, И.В. Мишаков, Р.А. Буянов, А.А. Ведягин, А.М. Володин, *Журн. Кинетика и катализ* 2011, Т.52, **4**, 1.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДА МАРГАНЦА (II) С ХЛОРИДОМ АММОНИЯ

^aБорисов В.А., ^bКрайденко Р.И.

*ИППУ СО РАН, ^aг. Омск, 644040, ул. Нефтезаводская, 54
НИ ТПУ, ^bг. Томск, 634050, пр. Ленина, 30*

borisovtiger86@mail.ru

Для переработки окисленных руд с низким содержанием ценного компонента требуются технологии с замкнутым циклом по вскрывающему агенту. Одной из таких технологий является хлораммонийная технология переработки руд [1]. На первом этапе оксиды ценных компонентов взаимодействуют с хлоридом аммония с образованием хлоридов, аммиака и воды. Хлориды выщелачивают водой и отфильтровывают от пустой породы. Аммиак и воду поглощают и используют для осаждения ценных компонентов из растворов хлоридов в виде гидроксидов. Гидроксиды прокаливают, получая концентраты ценных компонентов, а из фильтрата упариванием выделяют хлорид аммония, который используется для вскрытия следующей партии руды. Таким образом получается замкнутый цикл.

Исследование взаимодействия хлорида аммония с оксидом марганца (II) необходимо для создания теоретических основ хлораммонийной технологии переработки окисленных марганцевых руд.

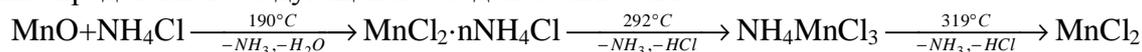
Согласно термодинамическому расчету MnO_2 начинает взаимодействовать с NH_4Cl при $T > 454$ К с образованием $MnCl_2$:



Для установления вероятностной последовательности реакций взаимодействия хлорида аммония с оксидом марганца (II) провели ТГА и ДСК анализы в атмосфере воздуха, в интервале температур 20 – 600 °С, при скорости нагрева 5 °/мин. Использовали смесь 0,50 г – MnO (14,2 %) и 3,01 г – NH_4Cl (85,8 %). Для анализа использовали навеску массой 20 мг.

Взаимодействие оксида марганца (II) с хлоридом аммония начинается при 190 °С. В интервале температур 190 – 292 °С идентифицировать продукт не удалось. Поэтому условно принимаем, что состав продукта в данном интервале температур описывается формулой $MnCl_2 \cdot nNH_4Cl$, где: $n \geq 1$, величина, зависящая от избытка хлорида аммония. При температуре 292 °С на ТГА кривой появляется перегиб, соответствующий соединению с условным обозначением $MnCl_2 \cdot NH_4Cl$, предположительно NH_4MnCl_3 . На кривой ДСК наблюдается глубокий эндоэффект в интервале температур 200 – 332 °С, не разрешенный в следствие перекрывания эффектов разложения соединений $MnCl_2 \cdot nNH_4Cl$ и $MnCl_2 \cdot NH_4Cl$.

Вероятный механизм взаимодействия оксида марганца (II) с хлоридом аммония можно представить следующей последовательностью:



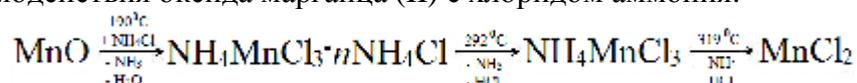
Для определения скорости, энергии активации и лимитирующей стадии реакции взаимодействия хлорида аммония с оксидом марганца (II) провели кинетическое исследование. Зависимость степени превращения от времени при различных температурах для взаимодействия оксида марганца (II) с хлоридом аммония с достаточной точностью описываются уравнением сокращающейся сферы, выведена зависимость степени превращения (α) от времени (τ) и температуры (T):

$$a = 1 - \left(1 - 498 \cdot e^{-\frac{53300}{8,317} \cdot t} \right)^3$$

Энергия активации процесса составила 53,3 кДж/моль. Процесс лимитирует скорость химической реакции, что предполагает влияние только температуры, на скорость взаимодействия оксида марганца (II) с хлоридом аммония.

Для идентификации продукта состава $\text{MnCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ спекали избыток хлорида аммония (15,8 г) с оксидом марганца (II) (5,00 г), реакцию проводили до прекращения выделения газообразных продуктов реакции – аммиака и воды при температуре 300 °С. Продукт взаимодействия хлорида аммония с оксидом марганца (II), полученный при 300 °С, исследовали методом инфракрасной спектроскопии. ИК-спектр доказывает наличие колебаний связей: $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ - хлораммонийного комплекса, N–H - иона аммония и Mn–N или Mn–O, характерные для аммиаката, амида, нитрида или гидроксида марганца. Химический анализ (содержание: Mn – 26,2 %, Cl – 60,3 %, NH_4 – 13,5 %; мольное отношение Mn:Cl: NH_4 1:3,57:1,57) показал, что образующийся при взаимодействии хлорида аммония с оксидом марганца (II) продукт представляет собой – $\text{MnCl}_2 \cdot 1,57\text{NH}_4\text{Cl}$. Данные химического анализа указывают на отсутствие избыточного аммиака, т.е. аммиакаты, амиды и нитриды в продукте взаимодействия оксида марганца (II) с хлоридом аммония отсутствуют. Основываясь на наличие в продукте избыточного хлорида аммония, делаем вывод: продукт взаимодействия оксида марганца (II) с хлоридом аммония представляет собой смесь хлороманганата аммония с хлоридом аммония. Для определения вещественного состава был проведён рентгенофазовый анализ, который показал в продукте синтезированном при 300 °С присутствие NH_4Cl , NH_4MnCl_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

По результатам проведённых исследований можно предложить следующий механизм взаимодействия оксида марганца (II) с хлоридом аммония:



Литература

1. Крайденко Р.И. Выделение ценных компонентов из медно-никелевого концентрата хлороаммонийным методом // Химическая промышленность сегодня 2008 № 11 с. 13-17.

АЛЮМОМАРГАНЦЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ: ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ (ТЕМПЕРАТУРЫ И СРЕДЫ) НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА И АКТИВНОСТЬ В ОКИСЛЕНИИ СО

Булавченко Ольга Александровна^{a}, Афонасенко Татьяна Николаевна^b, Цырульников Павел Григорьевич^b, Цыбуля Сергей Васильевич^a*

^aИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева 5, Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2

^bИнститут проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск, ул. Нефтезаводская 54
* isizy@catalysis.ru

Алюмомарганцевые системы представляют интерес как катализаторы глубокого окисления углеводородов и СО. Они обладают высокой термостабильностью, активностью, сопоставимой с активностью катализаторов на основе благородных металлов, и сравнительно невысокой стоимостью. Ранее было обнаружено значительное увеличение каталитической активности в реакциях окисления бутана, СО, бензола, кумола при прокаливании системы $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 900-1000°C [1]. Установлено, что рост активности в алюмомарганцевых катализаторах при обработке при высоких температурах связан с появлением высокодисперсной фазы оксида марганца $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ [2]. Явления термоактивации катализаторов и появления наноразмерного оксида марганца связаны с фазовыми превращениями в системе $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, процессами диффузии катионов марганца в оксид алюминия и катионов алюминия в оксид марганца, изменением степени окисления катионов марганца. Эти процессы сильно зависят от режимов температурной обработки. Целенаправленное варьирование температуры и среды может приводить к значительным изменениям в фазовом составе, структурных характеристиках и каталитических свойствах систем.

В работе исследована каталитическая активность в окислении СО алюмомарганцевые катализаторы 12% « MnO_2 »/ Al_2O_3 , приготовленные методом соосаждения с прокаливанием в аргоне/воздухе при температурах 700-1200°C. Методы порошковой рентгенографии, электронной микроскопии (ЭМ), термогравиметрии (ТГ), температурно-программируемого восстановления (ТПВ), рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) были использованы для характеристики образцов.

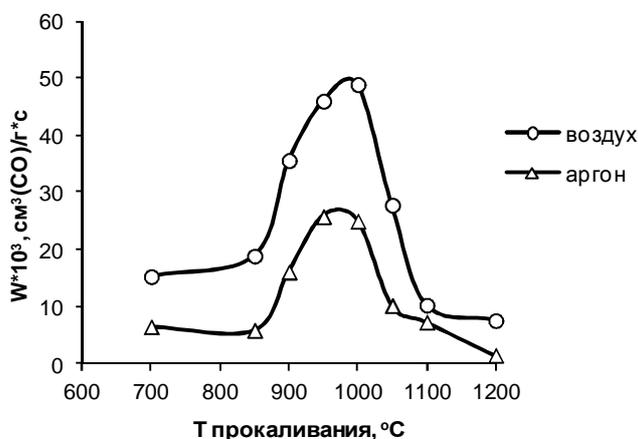


Рис. 1. Зависимость каталитической активности 12% « MnO_2 »/ Al_2O_3 в реакции окисления СО от температуры и среды прокаливания образцов.

На рис. 1 приведена зависимость каталитической активности от температуры прокаливания образца. Видно, что для образцов, прокалённых как на воздухе, так и в среде аргона, зависимости каталитической активности от температуры прокаливания идентичны. Вне зависимости о среды прокаливания наблюдается максимум при температурах обработки 950-1000°C. Среда прокаливания оказывает существенное влияние на каталитическую активность образцов 12% «MnO₂»/Al₂O₃. Для каждой рассмотренной нами температуры прокаливания образец, термообработка которого была проведена на воздухе, превосходит по каталитической активности образец, прокалённый в атмосфере аргона. Такие различия в каталитических свойствах обусловлены различиями в структуре, на формирование которой оказывает влияние среда прокаливания.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии, катализаторы, обработанные в аргоне до 900°C, состоят из оксида алюминия и, вероятно, аморфизованного оксида марганца. Выше 950°C происходит образование α -Al₂O₃ и марганец содержащего оксида Mn_{3-x}Al_xO₄ со структурой шпинели, с наличием которого, вероятно, и связано увеличение каталитической активности.

В серии катализаторов, прокалённых на воздухе, выше 950°C наблюдается одинаковый фазовый состав, присутствует – α -Al₂O₃ и β -Mn₃O₄ с близкими размерами частиц, в тоже время активность в реакции окисления СО отличается значительно. Комплексом физико-химических методов были исследованы причины различной активности на двух катализаторов, обладающих наибольшей (температура прокаливания 1000°C) и наименьшей активностью (1200°C). С помощью методов РФЭС, ТГ, ТПВ показано, что активный катализатор обладает большей концентрацией ионов марганца на поверхности и в его составе присутствуют слабосвязанные формы кислорода.

Особенностью образования активного компонента катализатора на воздухе является распад высокотемпературного предшественника, кубической шпинели Mn_{3-x}Al_xO₄, с образованием агрегатов, состоящих из дефектного оксида Mn₃O_{4+ δ} и аморфной Mn-Al-O составляющей. Распад сопровождается присоединением слабосвязанного кислорода, по-видимому, активного в окислительных реакциях. Устройство активного компонента напрямую связано с составом высокотемпературного предшественника. Чем больше катионов марганца в высокотемпературной кубической шпинели Mn_{3-x}Al_xO₄, тем больше Mn₃O₄ и слабосвязанного кислорода присутствуют в продукте распада.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проекта №70 программы президиума РАН №24.

Литература

1. П.Г. Цырульников, В.А. Сальников, В.А. Дроздов, С.А. Штукен, А.В. Бубнов, Е.И. Григоров, А.В. Калинин, В.И. Зайковский Кинетика и катализ 1991, 32, 439.
2. С.В. Цыбуля, Г.Н. Крюкова, Т.А. Кригер, П.Г. Цырульников Кинетика и катализ 2003, 44, 318.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА В РАЗЛОЖЕНИИ ОКСИДА АЗОТА НА МОДЕЛЬНЫХ ЗОЛОТЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ МЕТОДАМИ РФЭС И СТМ

А.В. Бухтияров^а, А.В. Нартова^{а,б}, Р.И. Квон^а

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

E-mail: avb@catalysis.ru

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

Возможности использования золота в катализе исследуются уже более двадцати лет, с тех пор как была продемонстрирована высокая активность наночастиц золота в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода [1]. На данный момент показано, что золото является эффективным катализатором для реакций разных типов – как полного и парциального окисления, так и селективного восстановления ряда молекул, включая углеводороды, NO и CO [1-6]. Гудман с соавторами [3] на примере реакции низкотемпературного окисления CO продемонстрировали, что золото является ярким примером проявления размерного эффекта в катализе.

Каталитическое восстановление оксидов азота является важным направлением исследований, так как очистка газовых выбросов, содержащих токсичные оксиды азота (NO) – актуальная проблема охраны окружающей среды. Одним из наиболее практичных и удобных методов удаления NO считается его каталитическое восстановление с использованием несгоревших компонентов, содержащихся в выхлопных газах автомобильных двигателей: таких как CO и углеводороды. Обычно для этого используют трёхмаршрутные (three-way) катализаторы, которые в качестве активных компонентов содержат платину, палладий и родий. Сообщается [5], что золотом можно заменить родий и платину в таких системах. При этом реакция будет протекать при более низких температурах (решение проблемы «холодного старта») и с меньшим выходом побочного продукта (N₂O), а производство катализаторов станет менее дорогим. Однако, фундаментальных работ, посвящённых изучению взаимодействия оксида азота с золотыми катализаторами достаточно мало.

Методом термического вакуумного напыления золота на пленку оксида алюминия, сформированную на поверхности подложки из алюминий содержащего стального сплава нами была приготовлена серия модельных нанесенных золотых катализаторов с различным размером частиц металла. Исследование методом сканирующей туннельной микроскопии показало, что варьирование времени напыления позволяет получить образцы со средними размерами частиц золота от 2 до 7 нм, для изучения размерных эффектов были выбраны три образца с различным средним размером частиц золота – 2, 4 и 7 нм.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) были исследованы состояние активного компонента и превращения NO в адсорбционном слое на поверхности нанесенных золотых наночастиц в интервале температур от 300 К до 500 К и давлениях до 10 Па.

Адсорбция оксида азота на нанесенных на оксид алюминия золотых частицах происходит уже в условиях высокого вакуума ($P(\text{NO}) = 10^{-4}$ Па), причём, наблюдается образование только атомарно адсорбированной формы азота, а при повышенных давлениях (порядка 1 Па) двух форм, соответствующих атомарно адсорбированному азоту и адсорбированному комплексу N₂O [7].

Было показано, что активность золота в реакции разложения NO и селективность адсорбции (соотношение $N_{\text{адс}}$ и $N_2O_{\text{адс}}$ на поверхности) сложным образом зависят как от условий проведения процесса, так и от размера частиц золота [8]. Разница в активности между образцами Au/AlO_x с различным размером золотых частиц не связана с различием в электронных свойствах нанесённого золота, а определяется разницей соотношения различных специфических атомов, находящихся на их поверхности. Таким образом при варьировании размеров нанесённых золотых частиц и условий проведения реакции можно минимизировать или даже полностью подавить образование побочного продукта - закиси азота.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской академии наук, программа президиума РАН №24 (проект №24.51)

Литература

1. M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* 1989, **115**, 301.
2. T. Hayashi, K. Tanaka, M. Haruta, *J. Catal.* 1998, **178**, 566.
3. T.V. Choudhary, C. Sivadinarayana, A.K. Datye, D. Kumar, D.W. Goodman, *Catal. Lett.* 2003, **86**, 1.
4. S. Schimpf, M. Lucas, C. Mohr, U. Rodemerck, A. Bruckner, J. Radnik, H. Hofmeister and P. Claus, *Catal. Tod.* 2002, **72**, 63.
5. A. Ueda, M. Haruta, *Gold Bull.* 1999, **32**, 3.
6. J. A. Rodriguez, G. Liu, T. Jirsak, J. Hrbek, Z. Chang, J. Dvorak, A. Maiti, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, **124**, 5242.
7. А.В. Бухтияров, А.В. Нартова, Р.И. Квон, *Кинетика и катализ* 2011, **52**, 772.
8. А.В. Бухтияров, А.В. Нартова, Р.И. Квон, В.И. Бухтияров, *Известия АН: Серия химическая* 2011, **10**, 1943.

Ni-Mo КАТАЛИЗАТОРЫ НА УГЛЕРОДНОМ НОСИТЕЛЕ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

Василевич А.В.^а, Бакланова О.Н.^{а,б}, Княжева О.А.^а, Лавренов А.В.^а, Булучевский Е. А.^{а,б}, Лихолобов В.А.^{а,б}

^а *Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской Академии наук, 644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54*

^б *Омский государственный технический университет, 644050, Омск, просп. Мира, 11*

Одним из современных направлений по созданию катализаторов процессов гидропереработки тяжелых нефтяных фракций является синтез нанесенных Ni-Mo катализаторов, при использовании в качестве носителя – углерода.

Углерод, как носитель, имеет несколько существенных преимуществ: развитая пористая текстура, возможность регенерирования активных металлов из отработанных катализаторов путем сжигания углерода. Известно, что отсутствие химического взаимодействия между активным компонентом и носителем позволяет получать при суль-

фидировании высокоактивную Ni-Mo-S фазу типа II. В качестве носителя для получения NiMo/S нанесенных катализаторов был выбран углеродный материал Сибунит.

Для Сибунита характерным является высокая химическая чистота (содержание углерода $\geq 99,5\%$) и геометрическое соответствие структуры Сибунита и активного компонента, что обеспечивает высокую дисперсность последнего.

Текстурные характеристики выбранных Сибунитов приведены в таблице 1. Как видно из таблицы, выбранные образцы Сибунита обладают развитой пористой текстурой: суммарный объем пор составляет 0,83-0,96 $\text{см}^3/\text{г}$, удельная поверхность $S_{\text{уд}} = 425\text{-}594 \text{ м}^2/\text{г}$. Следует отметить, что для одного из образцов Сибунита (Сиб-2) характерно присутствие в текстуре значительного количества микропор ($\sim 23\%$).

Таблица 1 – Текстурные характеристики углеродных носителей

№	Показатель	Сиб-1	Сиб-2
1	Размер частиц, мм	0,2-0,5	0,2-0,5
2	Удельная поверхность, $S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	425	594
3	Суммарный объем пор, V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$	0,960	0,830
4	Объем мезопор, $V_{\text{мез}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	0,858	0,578
5	Объем микропор, $V_{\text{мик}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	0,022	0,19
6	Средний диаметр пор, нм	9,0	5,6

Предшественники катализаторов состава Mo-Ni/Сиб-1 и Mo-Ni/Сиб-2 готовили методом пропитки носителя по влагоёмкости водными растворами парамолибдата аммония (ПМА) $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) и нитрата никеля (НН) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich).

Пропитку проводили последовательно: сначала носитель пропитывали раствором ПМА, а затем пропитывали раствором НН. Образец после каждой пропитки сушили при 120°C . Предшественники катализаторов были сульфидированы при 400°C под давлением водорода 4,0 МПа потоком осерняющей смеси: 1.47% раствор диметилдисульфида в н-гептане.

Количество металлов, нанесенных на носитель и содержание серы после проведения сульфидирования, определяли методом ICP-AES. Содержание металлов и серы на опытных образцах катализаторов составило Mo 4,2% Ni 1,0%, S 3,3%, для промышленного нанесенного катализатора содержание металлов составляло Mo 6,5% Ni 2,9%, S 1,6%

В качестве модельного сырья использовали раствор, содержащий 1% 1-метилнафталина и 1% дибензотиофена в н-гептане. Испытания проводили при температуре 320°C , давлении водорода 3,5 МПа, массовая скорость подачи сырья 2 ч^{-1} , соотношение водород/сырье 600 (расход водорода 20 мл/мин, расход сырья 4 г/ч).

В таблицах 2 и 3 приведены значения конверсии и состава продуктов реакций превращения 1-метилнафталина и дибензотиофена после 3 часов испытаний. В качестве сравнения в таблицах 2 и 3 приведены результаты испытаний промышленного нанесенного катализатора Ni-Mo-S/ Al_2O_3 при тех же условиях.

Как видно из таблицы 2 конверсия 1МН на катализаторах Ni-Mo-S/Сибунит несколько ниже, чем на промышленном образце. Однако состав продуктов реакций гидрирования 1-МН показывает, что увеличение объема микропор в носителе приводит к повышению гидрирующей способности катализатора: содержание более гидрированного продукта – метилдекалина в продуктах реакции увеличилось на 50 % по сравнению с катализатором на мезопористом носителем (Обр. Сиб-1) и на 25 % по сравнению с промышленным нанесенным катализатором.

Таблица 2 – Конверсия и продукты реакции превращения 1-метилнафталина на катализаторах состава Ni-Mo-S/Сиб и промышленном нанесенном катализаторе

Катализатор	Ni-Mo-S/Сиб-1	Ni-Mo-S/Сиб-2	Ni-Mo-S/Al ₂ O ₃
Конверсия, %	81.0	93.2	95,1
Выход продуктов, %			
метилтетралин	42.3	14.1	40,8
метилдекалин	38.7	79.2	59,2

Таблица 3 – Конверсия и продукты реакции превращения дибензотиофена на катализаторах состава Ni-Mo-S/Сиб и промышленном нанесенном катализаторе

Катализатор	Ni-Mo-S/Сиб-1	Ni-Mo-S/Сиб-2	Ni-Mo-S/Al ₂ O ₃
Конверсия, %	99.9	99.8	99,8
Выход продуктов, %			
Бифенил	1.7	2.0	12,5
Циклогексилбензол	98.2	94.0	81,3
Бициклогексил	0.04	4.0	6,3

Из анализа таблицы 3 можно сделать следующие выводы. Конверсия ДБТ для всех испытанных катализаторов составляет 99,8-99,9 %. Это свидетельствует об одинаковой гидрообессеривающей активности испытанных катализаторов.

Снижение содержания бифенила в продуктах реакции на катализаторах Ni-Mo-S/Сибунит до уровня 1,7-2,0 %, свидетельствует о более высокой активности этих катализаторов в реакции гидрогенолиза по сравнению с промышленным катализатором Ni-Mo-S/Al₂O₃, для которого содержание бифенила в продуктах реакции составляет 12,5 %.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕТРАСУЛЬФОФТАЛОЦИАНИНА КОБАЛЬТА ИММОБИЛИЗИРОВАННОГО В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

Вашурин А. С., Пуховская С. Г., Футерман Н. А.

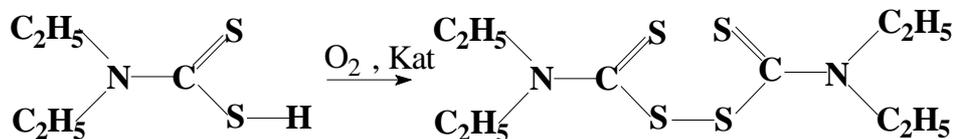
*Ивановский государственный химико-технологический университет,
153460 Иваново, Фридриха Энгельса 7*

Металлофталоцианины широко используются в качестве катализаторов различных процессов окисления [1-4]. Например тетрасульфофталоцианин кобальта Co(SO₃H)₄Pc проявляют высокую каталитическую активность при окислении кислородом меркаптанов и сульфид-ион содержащих соединений [3-4]. Имобилизация макрогетероциклических соединений в различных полимерных матрицах в настоящее время является перспективным методом получения каталитически активных систем.

В данной работе исследовалась каталитическая активность Co(SO₃H)₄Pc и Cu(SO₃H)₄Pc закрепленных на сополимере метакрилат-лавсан. Закрепление порфирина проводили по методике описанной в [5]: готовили растворы Co(SO₃H)₄Pc / Cu(SO₃H)₄Pc

в диапазоне $5 \cdot 10^{-6} \div 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Сополимер предварительно активировали в микроволновой системе пробоподготовки МС-6. Затем активированный полимер помещали в раствор $\text{Co}(\text{SO}_3\text{H})_4\text{Pc}$ и выдерживали в течение 5 минут. Полученный материал высушивали и использовали в качестве катализатора.

В качестве модельной реакции была выбрана реакция окисления диэтилдитиокарбамата натрия (ДДК) кислородом воздуха.



В термостатируемую ячейку помещали раствор ДДК и добавляли катализатор. Через капилляр в ячейку начинали подавать кислород. Моментом начала реакции окисления ДДК считали момент начала подачи кислорода воздуха в ячейку. Изменение концентрации исходного продукта контролировали с помощью электронных спектров поглощения (ЭСП) медного комплекса ДДК. Для этого через определенные промежутки времени отбирали пробы раствора из ячейки, к ним добавляли раствор, содержащий Cu^{2+} , растворяли образовавшийся осадок в хлороформе и регистрировали ЭСП. В ЭСП медного комплекса ДДК в видимой области регистрируется полоса $\lambda=440$ нм. Ранее было показано, что в отсутствие катализатора реакция окисления ДДК практически не протекает [6]. При пропускании кислорода воздуха через исследуемый водный раствор ДДК в присутствии катализатора $\text{Co}(\text{SO}_3\text{H})_4\text{Pc}$ в течение 80 минут происходит падение интенсивности полосы поглощения $\lambda=440$ нм. При этом концентрация исходного продукта уменьшается на величину порядка 80-85%. На рисунке представлены кинетические данные каталитического окисления ДДК при 298,15 К в присутствии различных катализаторов.

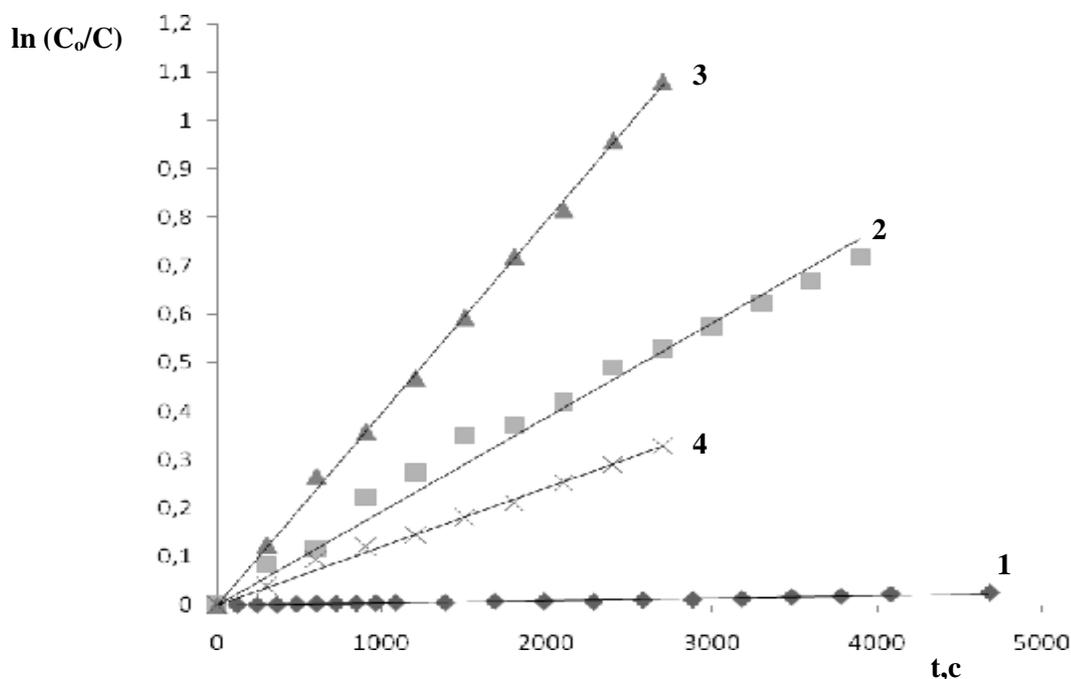


Рис. 1. Кинетическая зависимость окисления диэтилдитиокарбамата натрия при 298,15 К -1) без катализатора, 2) $\text{Co}(\text{SO}_3\text{H})_4\text{Pc}$ -сополимер $C_k = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л 3) $\text{Co}(\text{SO}_3\text{H})_4\text{Pc}$ -сополимер $C_k = 1,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л 4) $\text{Cu}(\text{SO}_3\text{H})_4\text{Pc}$ -сополимер $C_k = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л/

Сравнение эффективных констант для $\text{Co}(\text{SO}_3\text{H})_4\text{Pc}$ ($k_{\text{эфф}}=2,3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) и $\text{Cu}(\text{SO}_3\text{H})_4\text{Pc}$ ($k_{\text{эфф}}=1,3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) закрепленных в полимерной матрице показывает, что кобальтовый комплекс является более эффективным катализатором. Следует отметить, что и медный комплекс проявляет достаточно высокую каталитическую активность. В литературе имеются данные, о каталитической активности $\text{Co}(\text{SO}_3\text{H})_4\text{Pc}$ в гомогенном катализе. [7]. Сравнение литературных и полученных данных показывает, что иммобилизованный в полимерной матрице $\text{Co}(\text{SO}_3\text{H})_4\text{Pc}$ проявляет более высокую каталитическую активность в реакции окисления ДДК по сравнению с не иммобилизованным макрогетероциклом. Увеличение концентрации $\text{Co}(\text{SO}_3\text{H})_4\text{Pc}$ в исходном растворе повышает эффективность окисления ДДК.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 10-03-00305-а

Литература

1. С. Barrera, I. Zhukov, E. Villagra, *J. Electronal. Chem.* 2006, **589**, 212.
2. E. Kudrik, S. Makarov, A. Zahl, R. van Eldik, *Inorg. Chem.* 2005, **44**, 6470
3. E. Tyapochkin, E. Kozliak, *J. Mol. Catal. A.* 2005, **242**, 1
4. A. Andreev, V. Ivanova, L. Prahov, I. Schopov, *J. Mol. Cat. A.* 1995, **95**, 197
5. И. В. Пимков, О. Г. Луценко, О. А. Голубчиков *Журн. Прикл. Химии.* 2007, **80**, 851
6. А. С. Вашурин, С. Г. Пуховская, *Тез. Докл. Всеросс. Кон. Катализ от науки к промышленности, Томск 2011*, 112
7. Т. А. Ананьева, Г. Ф. Титова, В. Ф. Бородкин, *Изв. ВУЗов «Хим. и Хим. технолог.»* 1979, **22**, 37

НОВЫЕ БИКОМПОНЕНТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СПЛАВНОГО ТИПА ДЛЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ БЕНЗИНОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Гаврилов М.С.^{а,б}, Ведягин А.А.^{а,в}, Рыбинская А.А.^в, Шубин Ю.В.^г

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук

^бНовосибирский государственный университет

^вНовосибирский государственный технический университет

^гФедеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

В настоящее время одним из главных источников загрязнения является автомобильный транспорт. В крупных городах на его долю приходится около 60%, что превышает загрязнения любой другой отрасли промышленности, и этот показатель продолжает постоянно расти. Поэтому вполне логично введение более жестких экологических норм выбросов. В связи с этим актуальным является поиск новых эффективных и стабильных каталитических нейтрализаторов, которые позволили бы одновременно снижать концентрацию углеводородов, СО и оксидов азота в газовых выбросах автомобильных бензиновых двигателей. В качестве активных компонентов в таких систе-

мах, как правило, выступают Rh, Pt и/или Pd. В последнее время палладиевые катализаторы привлекают особое внимание благодаря наиболее низкой стоимости палладия по сравнению с другими благородными металлами, а также благодаря его высокой активности в окислении углеводородов. К сожалению, в ходе эксплуатации автомобильный нейтрализатор теряет активность. Процессы дезактивации разделяют на три типа: химические, термические и механические. При температурах выхлопов порядка 1000°C, возникающих, при движении автомобиля на трассе, происходит агломерация частиц палладия. Процессы химической дезактивации значительно более сложны, и их понимание необходимо для создания стабильных каталитических систем. Диффузия ионов родия, необходимого для восстановления оксидов азота до N₂, в объем вторичного носителя при высоких температурах является хорошо известным фактом [1]. Однако такие исследования проводились с системами, в которых содержание родия составляет более 0,5 % масс., в то время как с практической точки зрения интерес представляют катализаторы с содержанием металла меньше 0,2% масс. Традиционные физико-химические методы исследования таких систем затруднены из-за слишком малых концентраций активного компонента, но методы лазер-индуцированной люминесценции и гидрогенолиза этана позволили исследовать причины дезактивации в данных системах [2]. Переход Rh⁰ → Rh³⁺ в окислительной атмосфере и высоких температурах сопровождается диффузией ионов родия в объем Al₂O₃ и иницированием фазового перехода λ-Al₂O₃ в α-Al₂O₃. Образующаяся фаза корунда необратимо захватывает ионы металла, т.к. диффузия ионов Rh в ней чрезвычайно мала. Таким образом, на поверхности Rh остается лишь в количестве 8% от начального содержания. Допирование вторичного носителя оксидом церия, поддерживающего баланс топливная смесь – воздух максимально близким к стехиометрии, приводит к полному уходу родия с поверхности. Это происходит в обогащенной смеси, где CeO₂ переходит в Ce₂O₃, забирая электроны у металлического родия и иницируя, таким образом, его уход с поверхности. Создание сплавных Pd-Rh систем поможет стабилизировать родий на поверхности, и предотвратить агломерацию частиц палладия.

В докладе будут представлены результаты исследования активности и стабильности как сплавных Pd-Rh образцов, так и их механической смеси с различным соотношением. Определение каталитической активности синтезированных катализаторов проводили на установке окисления СО проточного типа и на установке восстановления оксидов азота. Влияние условий термического старения катализаторов на их стабильность исследовали в тестовой реакции гидрогенолиза этана, а также комплексом физико-химических методов.

Литература:

1. J.G. Chen, M.L. Colaianni, P. Chen, J.T. Yates, *J. Phys. Chem.* 1990, **94**, 5059.
2. V.O. Stoyanovskii, A.A. Vedyagin, G.I. Aleshina, A.M. Volodin, A.S. Noskov, *Appl. Cat. B: Env.*, 2009, **90**, 141.

РЕАКЦИИ СОВМЕСТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ БУТАНА И ГЕКСАНА В ПРИСУТСТВИИ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ АЛЮМОПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

^aГолинский Д. В., ^aПашков В. В., ^aУдрас И. Е., ^bПаукитис Е. А., ^aБелый А. С.

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН

^bФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН

e-mail: goldim@ihcp.oscsbras.ru

Квалифицированная переработка попутных и нефтезаводских углеводородных газов является актуальнейшей задачей современности. По объему сжигаемого только попутного нефтяного газа Россия занимает 1 место в мире [1]. Такие показатели объясняются отсутствием технически несложных и экономически приемлемых крупнотоннажных технологий. Еще одним лимитирующим фактором развития технологий переработки сжигаемого углеводородного сырья является отсутствие эффективных катализаторов. Проводимые в последние годы исследования позволили установить принципиальную возможность совместной переработки углеводородных газов и бензиновой фракции с получением высокооктанового компонента современных автобензинов (процесс Биформинг) [2]. Однако совершенствование данной технологии невозможно без разработки катализатора обладающего высокой активностью и селективностью, а также проведения фундаментальных исследований закономерностей протекания реакции, что и определяет актуальность данной работы.

Исследования проводились на модельной смеси n-алканов – бутан, гексан. Было установлено, что дисперсные частицы металлической платины не обладают активностью в образовании углеводородов с большей молекулярной массой, чем у компонентов сырья (C_{7+} -углеводородов) при совместном превращении бутана и гексана. Увеличение доли ионной платины (Pt^{σ} -центров) в образцах приводит к росту конверсии бутана, а также к увеличению выхода C_{7+} углеводородов, что может свидетельствовать о вкладе бутана в образование C_{7+} продуктов реакции. Кроме того, ионная платина проявляет более высокую активность в реакции ароматизации гексана с образованием бензола.

Исследование состава C_{7+} -углеводородов показало, что при переходе от превращения гексана к совместному превращению бутана и гексана качественно состав продуктов реакции не изменяется, но наблюдаются количественные изменения, связанные с увеличением выхода толуола и ксилолов и снижением выхода C_{9-10} ароматических углеводородов, что согласуется с термодинамическими расчетами. Проведенные расчеты показали, что для образца содержащего только Pt^{σ} -центры до 36,9 % превращенного бутана реагирует с гексаном с образованием C_{7+} - ароматических углеводородов.

При исследовании содержания ионной платины и кислотных центров Льюиса (ЛКЦ) на поверхности носителя показано, что значение атомной каталитической активности (АКА) в образовании ароматических углеводородов для образцов с содержанием Pt^{σ} -центров 3,9-8,9 мкмоль/г и соотношении ЛКЦ (п.п. 2211, 2230-2235 cm^{-1})/ Pt^{σ} $> 0,5$ соответственно, приводит к существенному росту АКА при совместном превращении бутана и гексана по сравнению с превращением гексана. Учитывая, что в ходе эксперимента в реакционной среде парциальные давления гексана в обоих случаях одинаковы, то рост АКА совместного превращения бутана и гексана можно связать с

превращением бутана и предположить, что его активация осуществляется на данных кислотных центрах Льюиса. При этом гексан активируется на центрах ионной платины. Кроме того, снижение энергии активации ароматизации бутана с гексаном по сравнению с превращением гексана может указывать на образование переходного комплекса на активном центре катализатора Pt^σ-ЛКЦ с большей молекулярной массой, чем у бутана и гексана, последующее превращение данного комплекса обуславливает образование C₇₊-ароматических углеводородов.

Литература

1. С. В. Шурупов, Т. А. Кретьева. *Рос. хим. журн.* 2010, 54, 5.
2. Пат. 2144056 РФ (Биформинг - 1)

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ, В УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

А.Н.Горяинова, Т.А.Крючкова, Ю.М.Серов, Т.Ф.Шешко
Российский университет дружбы народов, Москва,

goryainova_anna@list.ru

В работе изучалась углекислотная конверсия метана на катализаторах, содержащих наночастицы Fe и Ni. Нанопорошки никеля были получены методом испарения-конденсации (ИК) из никелевой проволоки с общим содержанием примесей не более 0,1%. Методом РФА было установлено, что нанопорошок никеля не содержал объемных оксидных фаз. Однако, по данным РФЭС, приповерхностный слой никелевых катализаторов содержал оксид никеля. Структуру частиц исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии. Наночастицы никеля представляли собой объемные многогранники с пленкой оксида никеля на их поверхности. Частицы с диаметром выше 20 нм огранены, а более мелкие имеют сферическую форму. Нанопорошки никеля механически смешивались с оксидом алюминия. Удельная поверхность определялась по низкотемпературной адсорбции азота методом БЭТ и составляла 40 м²/г, средний размер частиц - 40 нм.

Ультрадисперсные порошки (УДП) железа были получены плазмохимическим методом. До начала разложения пентакарбонила Fe в плазмохимический реактор помещали необходимое количество оксида алюминия. Матрицирование металлических частиц в носителе непосредственно в процессе их образования приводило к тому, что частицы железа закреплялись на носителе. Рентгеновские исследования показали наличие α- и γ-фаз железа, FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ в порошках, а также следовые количества карбида железа и свободного углерода. Согласно данным электронной микроскопии, средний размер частиц составлял 20 нм. Удельная поверхность катализаторов, содержащих наночастицы железа, составляла ~ 30 м²/г.

Углекислотная конверсия на наночастицах никеля при температуре 1123 К составила 87% от теоретического. Тем не менее, активность катализатора снижалась с течением времени и от эксперимента к эксперименту в связи с зауглероживанием и частичным образованием алюмината никеля.

Каталитические системы, содержащие наночастицы железа, показали заметную активность в углекислотной конверсии метана при температурах выше 900 К. При температурах выше 1000 К удельная активность составляла около $0,5 \cdot 10^3$ моль \cdot г $^{-1}$ \cdot ч $^{-1}$. Обработка каталитических данных в координатах уравнения Аррениуса позволила рассчитать энергии активации конверсии метана и образования СО, которые составили 35 кДж/моль и 49 кДж/моль соответственно и оказались несколько ниже данных, полученных для нанесенных и массивных катализаторов [1,2], что может свидетельствовать о влиянии структуры активных центров и об увеличении каталитической активности с ростом их дисперсности.

Литература

1. Kim J.-H., Suh D.J., Park T.-J., Kim K.-L. Proc. V Int. Natural Gas Conversion Symp. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. Amsterdam: Elsevier, 1998, p. 771.776.
2. Bradford M.C.J., Vannice M.A. *Catal. Revs.*, 1999, v. 41, № 1, p.142.

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ $\text{CO} + \text{O}_2$ НА КАТАЛИЗАТОРАХ Pd/CeO₂ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБЛАСТИ

Гуляев Р.В.^а, Боронин А.И.^{а,б}
gulyaev@catalysis.ru

^аИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, ул. Лаврентьева, 5, 630090

^бНовосибирский Государственный Университет, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, 630090

Каталитические реакции полного окисления при низких температурах представляет большой интерес с фундаментальной точки зрения и имеют исключительную практическую ценность. Одними из наиболее широко исследуемых катализаторов низкотемпературного окисления в настоящее время являются катализаторы на основе металлов платиновой группы и оксидов редкоземельных элементов. Среди многообразия конкретных типов катализаторов в данном классе, стоит выделить катализаторы состава Pd/CeO₂, как обладающие относительной простотой приготовления, высокой активностью, удобством при исследованиях физическими методами и высокой воспроизводимостью результатов.

Исследование реакции низкотемпературного окисления СО (НТО СО, T = 0 – 150°C), на катализаторах Pd/CeO₂ зачастую проводится с применением физических методов исследования (XPS, XAS, DRIFTS и т.д) в режиме *in-situ*. Как правило, в этих работах в качестве объектов исследования используются чистые моно- или поликристаллы с нанесенными на их поверхность наночастицами активного компонента. Работ, в которых проводилось бы изучение реакции окисления СО на реальных катализаторах Pd/CeO₂, полученных методами препаративной химии, физическими методами исследования (XPS, XAS) в режиме *in-situ*, в литературе практически нет.

В настоящей работе было проведено исследование реакции НТО СО в режиме *in situ* РФЭС на катализаторе 5%Pd/CeO₂, приготовленном методом нанесения палладия пропиткой по влагоемкости, т.е. традиционными для гетерогенного катализа синтетическими приемами. Спектры РФЭС фиксировались при воздействии реакционной сре-

ды ($P(\text{CO})/P(\text{O}_2) = 1:5$) при общем давлении смеси $1,2 \cdot 10^{-5}$ мбар, при стационарных температурах 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 190 и 230°C. Ранее было показано [1], что состояние палладия на поверхности активных в реакции НТО СО катализаторов Pd/CeO₂ представлено двумя формами: твердым раствором замещения Pd_xCe_{1-x}O₂ в поверхностных и приповерхностных слоях решетки оксида церия ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 337.8 - 338.0$ эВ, рис.1), и окисленными палладиевыми кластерами размером менее 1 нм, закрепленными на поверхности твердого раствора ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 336.7 - 336.0$ эВ, рис.1).

В процессе выполнения данной работы был получен ряд результатов, важных как методических, так и научно-практическом отношении.

Во-первых, впервые была получена свободная от углерода каталитически активная поверхность, что позволило наблюдать истинную форму спектральной линии Ce4s, которая накладывается на линию C1s, что приводит к затруднению детальной интерпретации карбонатных форм.

Во-вторых, удалось экспериментально наблюдать эволюцию состояний палладия в процессе стационарного протекания реакции окисления СО. Серия спектров, приведенная на рис.1, свидетельствует о стационарности состояния палладия в составе твердого раствора относительно действия реакционной среды. Основной спин-орбитальный дублет линии Pd3d, ответственный за состояние палладия в составе поверхностного твердого раствора, практически не претерпевает изменений в температурном диапазоне 0 – 230°C (по этой причине, для наглядности, этот основной дублет представлен только в спектрах, полученных при температурах 0 и 230°C).

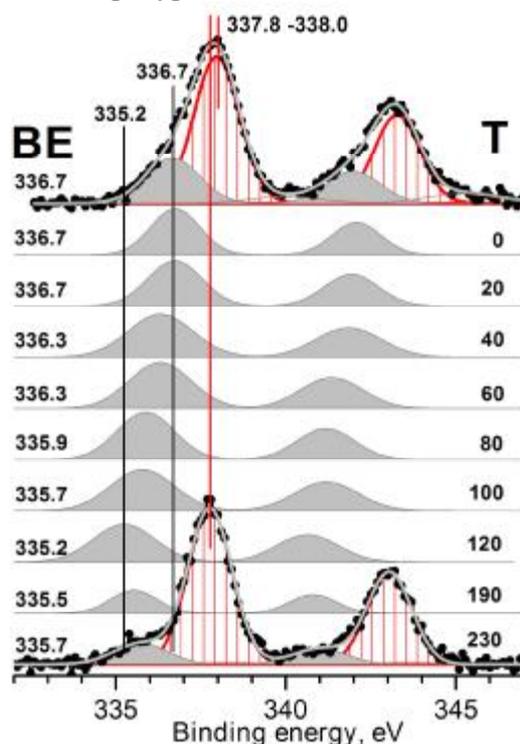


Рис. 1. Спектры Pd3d, полученные для катализатора 5%Pd/CeO₂ по ходу протекания реакции CO+O₂ при повышении температуры. $P(\text{CO}) = 2 \cdot 10^{-6}$ мбар, $P(\text{O}_2) = 10^{-5}$ мбар.

Дополнительный дублет в спектрах Pd3d, ответственный за окисленные кластеры палладия, претерпевает ряд заметных изменений в процессе реакции. В интервале температур 0 – 60°C происходит сдвиг дублета от 336.7 эВ до 336.3 эВ, что соответствует восстановлению кластеров. При более высоких температурах наблюдается дальнейший

сдвиг дублета до положения при 335.2 эВ, что следует интерпретировать как рост восстановленных до металла палладиевых кластеров. При 120°C активная поверхность представлена наночастицами палладия Pd⁰ ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 335.2$ эВ) и твердым раствором (компонента не представлена для наглядности). Дальнейшее увеличение температуры реакции до 230°C приводит к реокислению наночастиц и образованию палладиевых кластеров ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 335.7$ эВ).

В работе проводится анализ зарядовых состояний церия и сопоставление с данными, полученными при изучении процесса восстановления катализатора в атмосфере чистого СО без кислорода, а также обсуждаются причины такого поведения поверхности катализатора Pd/CeO₂.

Литература

1. A.I. Boronin, E. M. Slavinskaya, I. G. Danilova, R. V. Gulyaev, Yu. I. Amosov, P. A. Kuznetsov, I. A. Polukhina, S. V. Koscheev, V. I. Zaikovskii, A. S. Noskov, *Catalysis today* 2009, **144**, 201.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ПЕРОВСКИТНЫХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Еремеев Н.Ф.^а, Усольцев В.В.^а, Садыков В.А.^{а,б}
yermeev21@gmail.com*

^аИнститут Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 5

^бНовосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

Одной из наиболее важных мировых проблем является исчерпание природных источников нефти и природного газа, а также загрязнение окружающей среды при переработке энергии полезных ископаемых в электрическую энергию, поэтому всё большее развитие получает альтернативная энергетика как способ перехода на другие источники энергии либо как более эффективный и причиняющий меньший ущерб биосфере способ переработки традиционных источников топлива. Примерами устройств, позволяющих более эффективно получать электрическую энергию, являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). ТОТЭ вызывают всё больший интерес как в научных кругах, так и в сфере производства.

К сожалению пока что существует ряд проблем, препятствующих внедрению ТОТЭ в массовое производство, в том числе термомеханическая рассогласованность компонентов ТОТЭ и химическое взаимодействие между ними, приводящие к ухудшению качеств и даже к разрушению ячейки, а также высокое электрическое сопротивление электролита, вследствие которого ТОТЭ может эффективно работать при очень высоких температурах (1000 – 1200 °С). Путём решения первой проблемы может быть создание нанокмпозитов анод – электролит и катод – электролит. Для повышения стабильности компонентов ТОТЭ следует выбирать инертные к веществу электролита катодные и анодные материалы. Понизить температуру работы можно с помощью выбора электролита с более высокой ионной проводимостью.

Одной из актуальных задач является синтез новых материалов, с высокой проводимостью в области средних температур, химически и термомеханически согласованных с другими компонентами ТОТЭ. Одними из перспективных типов катодных материалов являются перовскитоподобные оксиды и композиты перовскито- и флюоритоподобного оксидов [1].

Ранее была исследована химическая совместимость с ним катодов на основе перовскитоподобных оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$, где $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$. Такие катодные материалы при высоких температурах химически взаимодействовали с GDC с образованием фаз $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ и SrCeO_3 с проводимостью на 2 порядка ниже проводимости GDC, а также захватывали диоксид углерода из воздуха с образованием соответствующих карбонатов [2].

В работе методом полимеризованных предшественников (Пекини) были синтезированы перовскитоподобные оксиды $\text{LaFe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$ (LFN), $\text{LaFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ (LFC), $\text{La}_{0,4}\text{Bi}_{0,4}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$ (LBSFN), $\text{La}_{0,4}\text{Bi}_{0,4}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ (LBSFC) и $\text{La}_{0,4}\text{Bi}_{0,4}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (LBSM), а также методом ультразвукового диспергирования были синтезированы композиты состава $\text{LaFe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3 - \text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_2$ (LFN - GDC) и $\text{LaFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3 - \text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_2$ (LFC - GDC). Структура катодных материалов изучалась методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Для исследования электрохимических характеристик анализировали температурную зависимость удельной электропроводности, для изучения особенностей транспорта кислорода – спектры термопрограммированной десорбции кислорода, кривые релаксации массы, кинетика изотопного гетерообмена кислорода и диоксида углерода на поверхности образцов.

Оксид LFN, по данным РФА, имеет структуру перовскита без включения посторонних фаз. При получении LFC помимо целевого перовскитоподобного оксида наблюдалось образование небольшого количества простых металлических оксидов, а LBSM, LBSFN и LBSFC – более сложных ($\text{Bi}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{O}_{1,36}$). При получении нанокompозитов примесных фаз не образовывалось.

Были получены кривые зависимостей удельной электропроводности от температуры для нанокompозитов LFN – GDC и LFC – GDC. Проводимость при 700 °C композита LFN (50 %) – GDC (50 %) составляет около 10 См/см, а LFC (50 %) – GDC (50 %) – около 50 См/см, что сравнимо с ранее полученными аналогичными стронцийсодержащими катодными нанокompозитами.

Спектры термопрограммированной десорбции кислорода (ТПД O_2) спечённых нанокompозитов LFC – GDC имеют схожую форму, аналогичную таковой для ранее полученных стронцийсодержащих катодных композитов. Скорость десорбции кислорода возрастает при увеличении содержания GDC, в то время как скорость десорбции для индивидуальных оксидов LFC и GDC на 1 – 2 порядка ниже таковой для композитов. Это объясняется синергетическим эффектом высокой подвижности кислорода в GDC и способности к десорбции LFC. Форма ТПД-спектров композитов LFN – GDC различаются, причём десорбция начинается при более низкой температуре, чем для композитов LFC – GDC. Это объясняется образованием разупорядоченных слоёв $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, и, скорей всего, сильным химическим взаимодействием другого рода, требующим отдельного изучения.

Спектры ТПД O_2 LBSM и LBSFN не обнаруживают десорбции кислорода в области низких и средних температур. Десорбция кислорода с LBSFN происходит в незначительной степени.

Также был изучен обмен кислорода на поверхности и в объёме зёрен полученных образцов. Глубина обмена возрастает от 1500 монослоёв для композита LFN (70 %) – GDC (30 %) до 2900 монослоёв для композита LFN (30 %) – GDC (70 %), что на порядок превышает характеристики LSFN – GDC.

Были оценены коэффициенты диффузии кислорода и константы поверхностного обмена композитов. Они достигают $10^{-6} - 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и $10^{-4} - 10^{-3} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно, что сравнимо с таковыми характеристиками для полученных ранее стронцийсодержащих катодных материалов [3].

Были изучены механизмы гетерообмена кислорода. Для LBSFN, LBSFC и LBSM преобладает диффузионный механизм с одним типом кислорода во всем объеме либо двумя, различными по скорости обмена.

Таким образом, композиты LFN (50 %) – GDC (50 %) и LFC (50 %) – GDC (50 %) может быть использован как катодный материал с высокими электронной проводимостью и подвижностью кислорода, а сложные оксиды LBSFN, LBSFC, LBSM требуют дальнейшего изучения.

Литература

1. M. Ormerod, *Chem. Soc. Rev.* 2003, **32**, 17 – 28.
2. V.A. Sadykov, S.N. Pavlova, T.S Kharlamova et al, *Nova Science Publishers, Inc* 2010, 67 – 178.
3. V. Sadykov, V. Usoltsev, Yu. Fedorova et al, *INTECH* 2011, 1 – 20.

СИНТЕЗ, МОРФОЛОГИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЭРОГЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ $\text{CoO}_x \cdot \text{MgO}$

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

*Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук,
630090, Новосибирск, пр. академика Лаврентьева 5*

Одним из приоритетных направлений современной науки является разработка методов синтеза новых материалов и исследование их свойств. Большое количество работ посвящено поиску новых катализаторов, обладающих уникальными свойствами и высокой активностью. Однако стабильность таких систем редко достигает уровня промышленных катализаторов.

В данной работе нами был разработан способ приготовления нанокристаллической системы $\text{CoO}_x \cdot \text{MgO}$, в основе которого лежит технология аэрогельного синтеза [1]. Методика приготовления включает в себя гидролиз свежеприготовленного $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ в органическом растворителе с последующим добавлением нитрата кобальта (раствор в ацетоне). На следующей стадии осуществляют удаление растворителей в сверхкритических условиях ($T = 280^\circ\text{C}$, $P = 80 \text{ атм.}$), обеспечивающих получение максимально высоких текстурных характеристик. На заключительном этапе синтеза образцы ступенчато прокаливают в муфельной печи при 500°C .

Синтезированные аэрогелевые системы $\text{CoO}_x \cdot \text{MgO}$ были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа. Удельная поверхность полученных образцов составила $100 \text{ м}^2/\text{г}$. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), вторичная структура образцов представлена длинными плоскими образованиями шириной 2-5 мкм и длиной 5-30 мкм, состоящими из тонких округлых пластинок. Размер пластинок составляет около 10-20 нм, а толщина – 5-6 нм (рис. 1.).

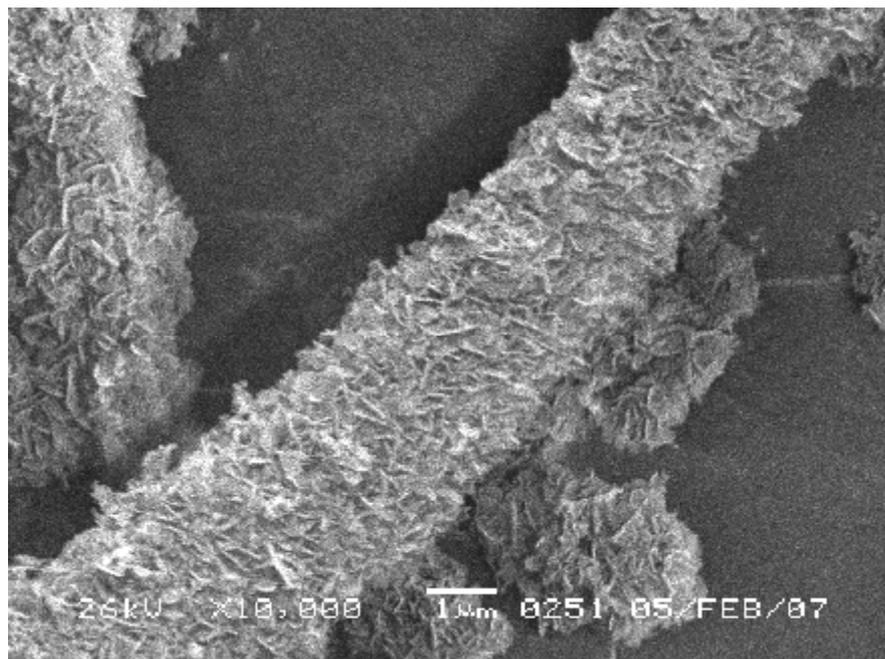


Рис. 1. Морфология аэрогелевого образца 15% $\text{CoO}_x\cdot\text{MgO}$ по данным сканирующей электронной микроскопии

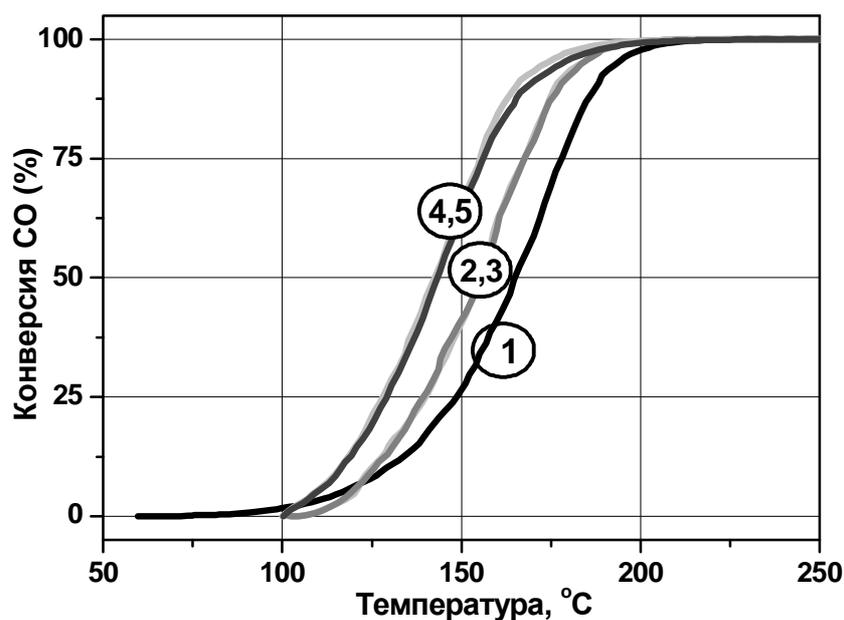


Рис. 2. Температурные зависимости конверсии CO для 30% $\text{CoO}_x\cdot\text{MgO}$: 1, 2 циклы до 320°C, 3-5 цикл до 600°C.

Полученные образцы были исследованы в модельной реакции окисления CO в реакторе проточного типа. Как видно из рисунка 2, аэрогелевые системы $\text{CoO}_x\cdot\text{MgO}$ проявляют высокую активность в данной реакции. Так, 50%-ная конверсия CO была достигнута при температуре около 200°C для 15% $\text{CoO}_x\cdot\text{MgO}$ и 145°C для 30% $\text{CoO}_x\cdot\text{MgO}$, что само по себе является очень хорошим результатом, сопоставимым с активностью нанесенной платины [2].

Характерной особенностью данных катализаторов является тот факт, что их каталитическая активность в реакции окисления СО улучшается в ходе испытания. В первом каталитическом цикле при нагреве до 320°C происходит активация поверхности катализатора под действием реакционной среды. Практически полное совпадение второй и третьей кривой указывает на стабильность системы при данных температурах. Прогрев образца в реакционной среде до 600°C (цикл 3) приводит к дальнейшей перестройке активных центров и формированию более активных поверхностных фаз, стабильных в высокотемпературной области (кривые 4 и 5).

Таким образом, аэрогельная технология позволяет синтезировать нанокристаллические катализаторы $\text{CoO}_x\cdot\text{MgO}$, характеризующихся малым размером первичных частиц (5-10 нм), относительно развитой удельной поверхностью, высокой каталитической активностью в реакции окисления СО и стабильностью при повышенных температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №10-03-00806-а и №11-03-12138-офи-м-2011).

Литература:

1. S. Utamapanya, K.J. Klabunde, J.R. Schlup, *Chemistry of Materials* 1991, **3**, 175.
2. D. Fenske Dr., P. Sonström, J. Stöver, *ChemCatChem* 2010, **2(2)**, 198.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТОЯНИЯ ПЛАТИНЫ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУЛЬФАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Казанцев К.В., Смоликов М.Д., Бикметова Л.И., Затолокина Е.В., Белый А.С.

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

Исследовано влияние состояния платины в сульфатноциркониевых и гибридных катализаторах на активность и селективность в реакции изомеризации *n*-гексана. Показано, что платина в электронодефицитной форме, стабилизированная координационным окружением, увеличивает селективность реакции изомеризации в низкотемпературной области.

Изучено влияние природы предшественника платины на состояние платины в катализаторах. Показана взаимосвязь состояния платины, стехиометрии адсорбции водорода и каталитической активностью исследуемых образцов.

Показано, что в сульфатноциркониевых катализаторах платина участвует в гетеролитической диссоциации водорода, что приводит к регенерации кислотных центров носителя, а также к ингибированию процессов дезактивации катализатора.

С использованием модельных сульфатноциркониевых катализаторов показано, что расстояние между платиновыми и кислотными центрами оказывает значительное влияние на активность гибридных катализаторов.

АНИОН – РАДИКАЛЫ КИСЛОРОДА НА ГИДРАТИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА И ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Кенжин Р. М.

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск
romankenzhin@gmail.com

В гетерогенно каталитических реакциях окисления на поверхности катализатора возможно образование различных форм кислорода. Среди них большой интерес представляет супероксидный анион–радикал O_2^- , который легко наблюдается методом ЭПР.

В данной работе исследовались анион–радикалы O_2^- на поверхности гидроксида и гидратированного оксида циркония, полученные обработкой образцов пероксидом водорода. В литературе считается, что при этом возможно протекание следующих химических реакций, приводящих к образованию анион–радикалов O_2^- на поверхности [1]:



Ранее [2] было показано, что анион–радикалы O_2^- образуются также при адсорбции в присутствии молекулярного кислорода различных органических веществ, таких как октан, гептан, бензол, толуол и др. на дегидратированный при $500^\circ C$ оксид циркония. Эти анион–радикалы стабильны и не реагируют с этими органическими соединениями.

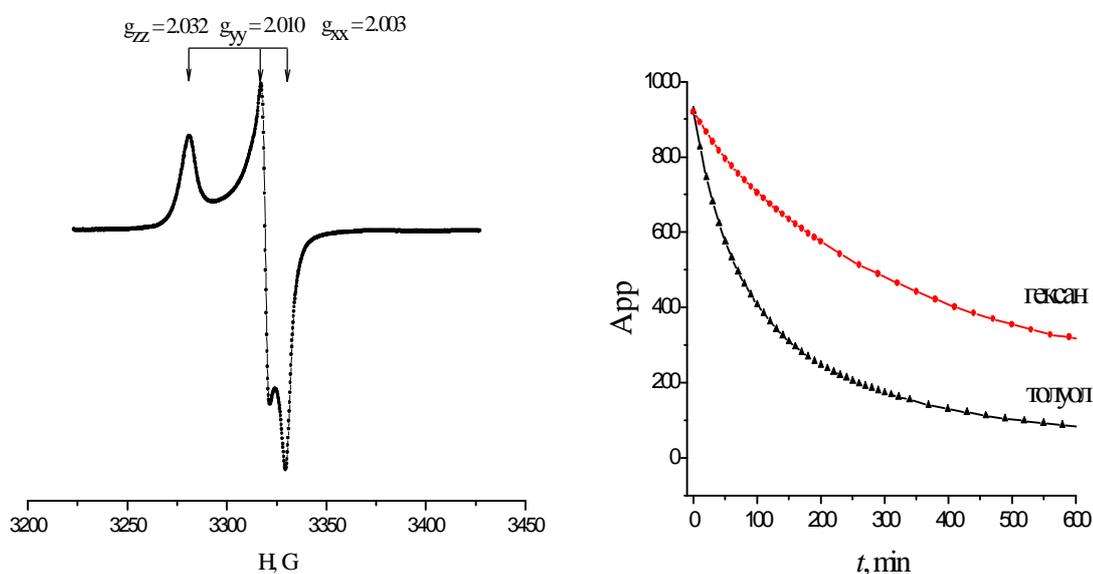


Рис. 1. Спектр ЭПР анион-радикала O_2^- на поверхности гидроксида циркония (слева) и кинетика его гибели при взаимодействии с толуолом и гексаном (справа).

Анион-радикалы O_2^- , полученные из пероксида водорода, стабильны в вакууме. Однако в настоящей работе была обнаружена высокая реакционная способность этих анион–радикалов на поверхности гидроксида и гидратированного оксида циркония по отношению к таким же органическим веществам. Причем скорость гибели радикалов зависит от используемого реагента. Так для гексана кинетика гибели анион–радикалов

оказалось существенно медленней, чем для толуола (рис. 1). Приведенные кинетики хорошо описываются 2-мя экспонентами. Можно полагать, что обнаруженная высокая реакционная способность анион-радикалов O_2^- обусловлена особенностями их стабилизации на гидратированной поверхности.

Была предпринята попытка зафиксировать промежуточные ОН-радикалы, которые образуются в результате разложения пероксида водорода на поверхности оксида и гидроксида циркония (схема приведена выше). Для этого в настоящем исследовании была использована терефталатная методика детектирования ОН-радикалов, основанная на люминесценции продукта взаимодействия ОН-радикалов и терефталевой кислоты. В качестве альтернативного метода получения ОН-радикалов были проведены эксперименты по генерации этих радикалов ультразвуковым воздействием на воду в отсутствие пероксида водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 10-03-00691).

Литература

1. E. Giamello, P. Rumori, F. Geobaldo, B. Fubini, M. C. Paganini, *Appl. Mag. Reson.* 1996, **10**, 173-192.
2. A. F. Bedilo, M. A. Plotnikov, N. V. Mezentseva, A. M. Volodin, G. M. Zhidomirov, I. M. Rybkin, K. J. Klabunde, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005, **7**, 3059-3069.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГЛИЦЕРИНА

Козлова Е.А., Любина Т.П., Пармон В.Н. (kozlova@catalysis.ru)

Институт катализа СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5

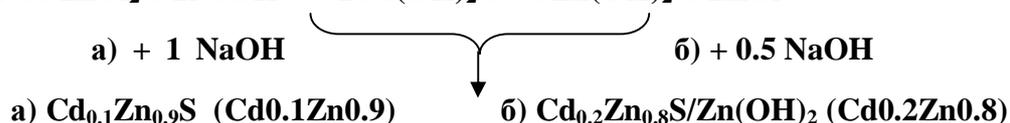
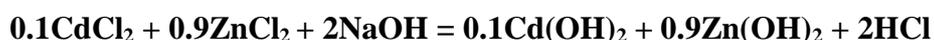
Рост мирового энергопотребления и уменьшение запасов углеводородного сырья способствуют переходу на энерго-, и ресурсосберегающие технологии. Одним из основных возобновляемых ресурсов является солнечная энергия. Фотокаталитическое разложение воды на H_2 и O_2 является одним из наиболее перспективных методов преобразования и запасаения солнечной энергии. Однако рекомбинация кислорода и водорода, выделяющихся в процессе разложения воды, делает квантовый выход данной реакции довольно низким. Для того, чтобы увеличить эффективность фотокаталитического выделения водорода используют органические доноры, которые окисляются на поверхности фотокатализаторов или взаимодействуют с выделившимся кислородом. Среди таких органических веществ особый интерес представляет глицерин, который является побочным продуктом при переходе растительных масел в биодизель. Производство биодизеля во всем мире растет из года в год, соответственно, растет производство глицерина и падает цена последнего. Таким образом, утилизация глицерина, совмещенная с выделением водорода, представляет большой интерес.

В настоящее время для фотокаталитического выделения водорода в качестве катализатора наиболее активно используют платинированный диоксид титана. Основным недостатком TiO_2 является его активность под действием только УФ света, который составляет лишь несколько процентов в солнечном спектре. Перспективными катализаторами выделения водорода под видимым светом являются смешанные сульфиды кадмия и цинка состава $Cd_{1-x}Zn_xS$. Основным недостатком сульфидных фотокатализаторов

является их нестабильность в условиях вызываемых ими химических превращений. Ранее на примере CdS было показано, что активность сульфидных фотокатализаторов в реакции выделения водорода повышается, если кроме сульфидной фазы в состав фотокатализатора введены также примеси оксидов и гидроксидов (CdO, Cd(OH)₂) [1].

В данной работе для фотокаталитического выделения водорода из водных растворов глицерина под видимым светом ($\lambda > 420$ нм) были синтезированы смешанные сульфиды кадмия и цинка с примесью гидроксида цинка и чистые твердые растворы состава Cd_{0.1}Zn_{0.9}S. На полупроводниковые фотокатализаторы была нанесена платина (0.1% по массе) методами фотонанесения (ФН) и мягкого химического восстановления (МХВ). Фотокаталитическое выделение водорода проводили на установке, описанной ранее [2]. Суспензию, содержащую катализатор и 0.1М водный раствор глицерина и находящуюся в герметичном реакторе, облучали с помощью лампы ДРШ-1000 со светофильтром ЖС-11.

Синтез образцов фотокатализаторов проходил двухстадийным методом через стадию образования гидроксидов. На второй стадии добавляли эквимольное количество или недостаток сульфида натрия (см. схему ниже). Далее в тексте синтезированные фотокатализаторы будут называться Cd_{0.1}Zn_{0.9} и Cd_{0.2}Zn_{0.8}.



На рис. 1 представлены спектры РФА образцов Cd_{0.1}Zn_{0.9} и Cd_{0.2}Zn_{0.8}. Видно, что в образце Cd_{0.2}Zn_{0.8} присутствуют примеси гидроксида цинка; кроме того, состав твердого раствора сульфидов кадмия и цинка не соответствует формуле Cd_{0.1}Zn_{0.9}S, заметно смещение первого широкого пика в сторону меньших значений 2Θ , что говорит о большей близости наночастиц твердого раствора к составу Cd_{0.2}Zn_{0.8}S.

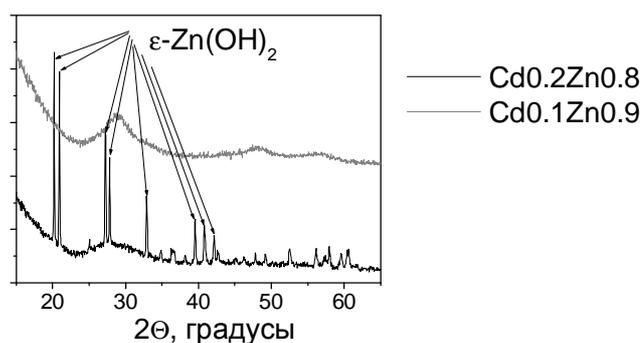


Рис. 1. РФА фотокатализаторов Cd_{0.1}Zn_{0.9} и Cd_{0.2}Zn_{0.8}

В таблице 1 представлены результаты по активности синтезированных фотокатализаторов в реакции фотокаталитического выделения водорода из водных растворов глицерина под видимым светом.

Табл. 1. Физико-химические свойства и активность синтезированных фотокатализаторов

Катализатор	Фазовый состав, ОКР	$W_0(H_2)$, мкмоль/час
0.1% Pt/Cd _{0.2} Zn _{0.8} ФН	Cd _{0.1} Zn _{0.9} S (<2 нм)	12
0.1% Pt/Cd _{0.2} Zn _{0.8} МХВ	Cd _{0.1} Zn _{0.9} S (<2 нм)	3,6
0.1% Pt/Cd _{0.1} Zn _{0.9} ФН	Cd _{0.2} Zn _{0.8} S (<2 нм); Zn(OH) ₂ (>100 нм)	4,1
0.1% Pt/Cd _{0.1} Zn _{0.9} МХВ	Cd _{0.2} Zn _{0.8} S (<2 нм); Zn(OH) ₂ (>100 нм)	1,2

Видно, что фотокатализаторы серии Cd_{0.2}Zn_{0.8}. показывают более высокую скорость в выделении водорода, а фотонанесение платины более эффективно, чем нанесение платины методом МХВ. Повышенная активность образца 0.1%Pt/Cd_{0.2}Zn_{0.8} ФН указывает на то, что для выделения водорода из глицерина более подходят многофазные образцы, содержащие не только Cd_{1-x}Zn_xS, но и гидроксид цинка.

Следует отметить, что реакция фотокаталитического выделения водорода из водных растворов глицерина под действием видимого излучения была проведена впервые.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (ГК П1360).

Литература

1. J. Zhensheng, L. Qinglin, F. Liangbo, Ch. Zhengshi, Zh. Xinhua, X. Chanjuan, *J. Mol. Catal. A* 1989, **50**, 315.
2. Е.А. Kozlova, А.В. Vorontsov, *Int. J. Hydrogen Energy* 2010, **35**, 7337.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ СЕРЕБРЯНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ТЕРМОСИНТЕЗА

Котолевич Ю.С.^а, Леонтьева Н.Н.^а, Супрун Е.А.^б, Цырульников П.Г.^а, Гончаров В.Б.^б

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

^бИК СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 5

Из современных методов приготовления катализаторов необходимо отметить быстро развивающиеся методы горения: от классического самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) до «горения в растворе». В ИППУ СО РАН также разрабатываются методы синтеза катализаторов на основе процессов горения. Это - методы поверхностного самораспространяющегося термосинтеза (ПСТ) [1] и импульсного поверхностного термосинтеза (ИПТ), которые являются наиболее привлекательным для приготовления катализаторов на стеклотканях (СТ) [2].

В работе были синтезированы и исследованы образцы Ag/СТ и Ag/SiO₂/СТ. Для их приготовления в качестве носителей использовали кремнезёмные СТ (марки КС-151-ЛА), а также СТ, поверхность которой модифицировали 10% масс. SiO₂ [3]. Содержание Ag составляло 5% масс; использовали различные предшественники серебра: AgNO₃, [Ag(NH₃)₂]NO₃, CH₃COO[Ag(NH₃)₂] или смесь [Ag(NH₃)₂]NO₃ и CH₃COO[Ag(NH₃)₂] при мольном отношении 1:1. Приготовление образцов проводили как без топливной добавки (ТД), так и с использованием глюкозы; мольное соотношение Ag:ТД=1:2.5. Нанесение предшественника Ag и ТД проводили пропиточным способом. Синтез образцов осуществляли с помощью новых методов

синтеза катализаторов, основанных на процессе твердофазного горения (ИПТ и ПСТ). Для сравнения использовали метод синтеза горением в режиме пламени, а также традиционный метод – прокаливание при 600°C в течение 5 ч. в токе воздуха. Приготовленные образцы исследовали различными физико-химическими методами: РФА, РФА СИ, РЭМ, ЭСДО. Каталитические свойства Ag-содержащих образцов определяли в реакции окисления CO.

К сожалению, непосредственное применение РФА СИ *in situ* при термосинтезе катализаторов не всегда возможно. Поэтому нами была разработана методика определения фазовых превращений при термосинтезе, основанная на быстром закаливании фронта твердофазного горения с последующим сканированием области фронта при перемещении образца под пучком коллимированного синхротронного излучения [4]. По полученным данным была определена динамика фазовых превращений в ходе термосинтеза, а также структура фронта, протяжённость некоторых зон фронта, а также соответствующие им изменения областей когерентного рассеяния Ag [5]. На основании данных РФА СИ и РЭМ установлено, что наиболее равномерному распределению активного компонента, формированию наиболее дисперсных частиц серебра в процессе термосинтеза способствует применение вторичного носителя, $\text{CH}_3\text{COO}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$ в качестве предшественника серебра и отсутствие топливной добавки, что хорошо согласуется с результатами каталитических испытаний.

Каталитические свойства образцов, приготовленных с использованием различных предшественников методом ИПТ (рис. 1), были сопоставлены с таковыми для образцов аналогичного состава, полученных другими методами: ПСТ, горением в режиме пламени и традиционным (рис. 2). Образцы, полученные на основе AgNO_3 и $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ проявляют наибольшую активность в реакции окисления CO. Для всех исследованных образцов наиболее высокая каталитическая активность показана для ИПТ - образцов. Образцы, приготовленные традиционным методом, проявили себя как наименее активные.

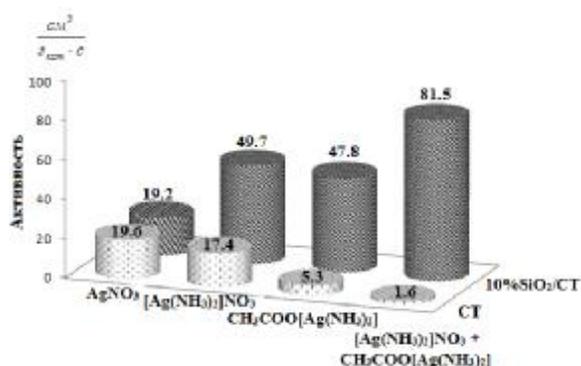


Рис. 1. Каталитические свойства образцов 5% Ag/CT и 5% Ag/10% SiO₂/CT, полученных с использованием различных предшественников, ТД - глюкоза

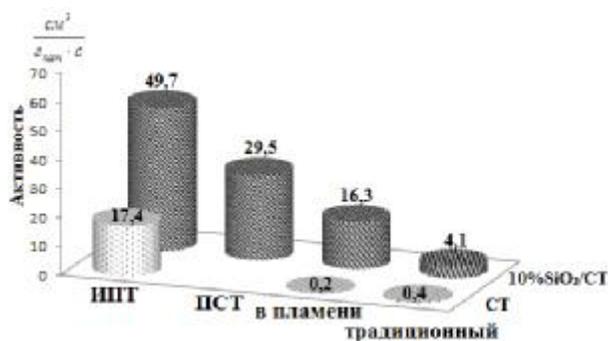


Рис. 2. Каталитические свойства образцов 5% Ag/CT и 5% Ag/10% SiO₂/CT, полученных с использованием различных методов из $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$

По данным РФА, образцы, приготовленные традиционным методом, характеризуются более высоким содержанием дефектов по сравнению с ИПТ-катализаторами. При этом каталитическая активность образцов, приготовленных методом ИПТ, значительно выше. На основании литературных [6] и экспериментальных данных было сделано предположение, что условия синтеза методом ИПТ способствуют формированию дефектов в приповерхностных слоях

серебра, в то время как при синтезе традиционным методом формируется менее дисперсная объемная дефектная фаза.

Т.о. в ходе работы была исследована динамика фазообразования и формирования поверхности катализатора в ходе термосинтеза. Показана высокая каталитическая активность в реакции окисления СО образцов, приготовленных в режиме твердофазного горения (ИПТ и ПСТ), по сравнению с образцами, полученными горением в режиме пламени и традиционным методом. Предположено, что это связано со спецификой формирования дефектной структуры серебра в ходе синтеза методом ИПТ и традиционным методом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 10-03-00451 а и 10-03-90701 моб_ст.

Литература

1. Пат. 2234979 РФ, № 2003104558/04; заявл.14.02.2003; опубл. 27.08.2004.
2. В. В. Барелко, *Машиностроитель* 1997, №4, 19.
3. Заявка на пат. РФ, № 2011105209; заявл. 11.02.2011; положительное решение от 18.01.2012.
4. Ю. С. Котолевич, *Известия ВУЗов. Физика* 2011, **54**, № 12/2, 48.
5. А. G. Merzhanov, *Journal of Material Chemistry* 2004, **14**, 1779.
6. Б. С. Бальжинимаев, *Кинетика и катализ* 1999, **40**, № 6, 879.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА FE-CO КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Д.В. Красников^{а, б}, В.Л. Кузнецов^а, А.Н. Шмаков^{а, б}, К.В. Елумеева^а

^а *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. академика Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия, 630090*

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

^б *Институт ядерной физики СО РАН, пр. академика Лаврентьева 11, Новосибирск, Россия, 630090*

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), основным структурным элементом которых являются многослойные протяженные цилиндры, «свернутые» из графеновых плоскостей, обладают уникальными механическими, термическими, оптически-ми и электрофизическими свойствами. Область потенциальных применений нанотрубок простирается от компонентов наноэлектроники до наполнителей в композиционных материалах. Эффективность использования МУНТ в каждом из приложений определяется свойствами индивидуальных МУНТ, которые в свою очередь зависят от свойств катализатора, реакционных условий синтеза и способа постобработки нанотрубок. В настоящее время в мире производится более 3 тыс. тонн углеродных нанотрубок. Промышленные углеродные нанотрубки, которые уже находят свое применение в качестве наполнителей в конструкционных материалах, производятся методом каталитического химического осаждения из газовой фазы с использованием реакторов с псевдоожиженным реакционным слоем. Поскольку качество МУНТ существенно зависит от их дефектности, примесей аморфного углерода и остатков катализатора, распределения

нанотрубок по диаметру, понимание процессов происходящих в каталитической системе является ключевым моментом на пути к созданию МУНТ высокого качества с контролируемыми свойствами, необходимого широкомасштабного применения данного материала в высокотехнологичных областях

В настоящей работе проведено исследование формирования активного компонента Fe-Co катализаторов синтеза МУНТ. С помощью комплекса физико-химических методов (*in situ* и *ex situ* рентгенофазовый анализ на синхротронном излучении, газовая хроматография, просвечивающая электронная микроскопия и др.) было исследовано влияние состава катализатора, реакционных параметров на фазовый и газовый состав каталитической системы и их динамику, а также на свойства получаемых МУНТ.

Установлено, что активным компонентом является кристаллическая сплавная Fe-Co частица (рис.1), неравновесно насыщенная углеродом. При этом размер и параметры работы активного компонента зависят от реакционных параметров и от способа активации и синтеза катализатора. Произведено сравнение с однокомпонентными катализаторами, в результате которого показаны причины эффективности выбранного сплавного состава. Показано, что замена носителя, стабилизирующего активный компонент, может значительно изменять, как протекание процессов активации, так и свойства конечного продукта. Предложены кинетические модели и механизмы наблюдаемых химических процессов, удовлетворяющие экспериментальным данным.

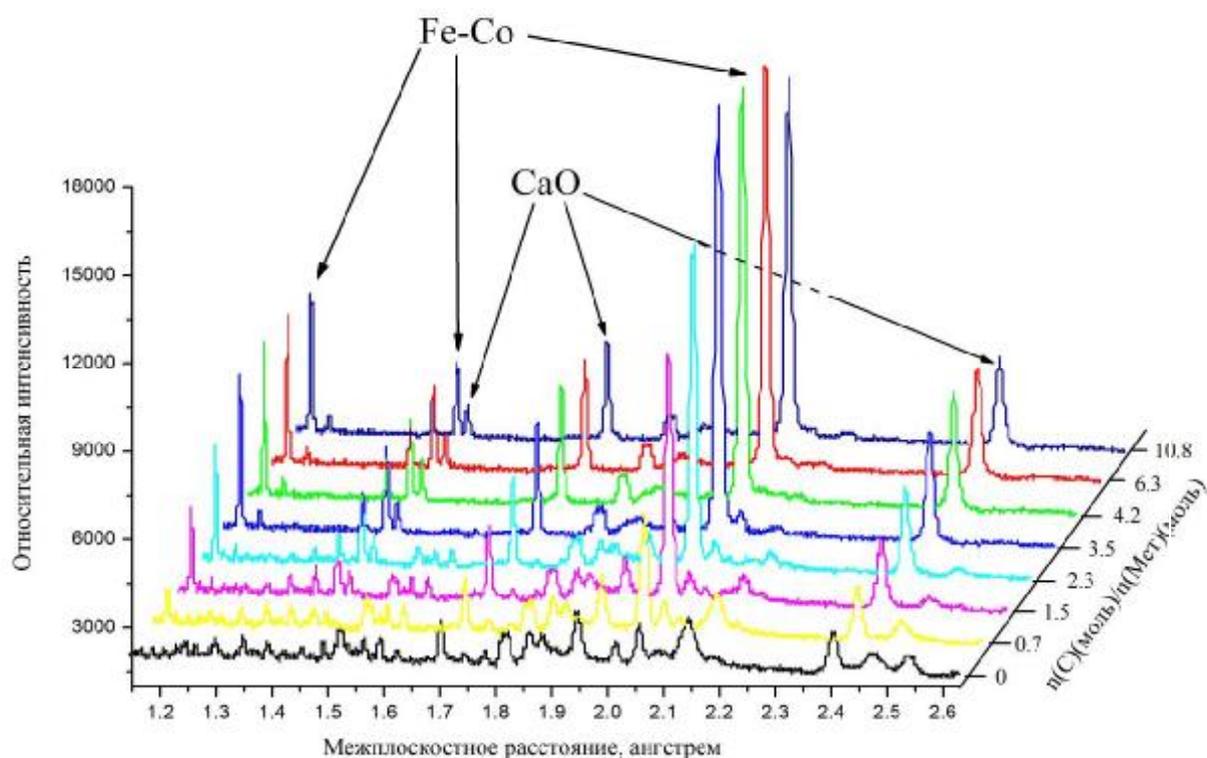


Рис. 1. Эволюция катализатора Fe-Co/CaO при 670 °С в ходе порционной подачи смеси этилена и аргона. Наблюдается восстановление активных металлов и образование сплавной частицы.

ВЛИЯНИЕ АЗОТА И УГЛЕРОДА - ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ХЕЛАТНЫХ ЛИГАНДОВ, НА СТРОЕНИЕ И АКТИВНОСТЬ Co-Mo КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ

Леонова К.А., Климов О.В., Чесалов Ю.А., Кочубей Д.И., Зайковский В.И., Носков А.С.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, 630090, пр. академика Лаврентьева 5, e-mail: lakmallow@catalysis.ru

Введение новых экологических норм по содержанию гетероатомных примесей в моторных топливах привело к увеличению спроса на высокоактивные катализаторы гидроочистки. Существует множество способов приготовления таких катализаторов, однако в последнее время часто используется добавление хелатных органических лигандов к пропиточным растворам, содержащим активные металлы. Введение хелатных лигандов предотвращает образование кристаллических малоактивных фаз, снижает взаимодействие активного компонента с носителем, тем самым увеличивая дисперсность активного компонента [1, 2]. Кроме того, добавление хелатных лигандов в совместные пропиточные растворы Co и Mo приводит к образованию биметаллических комплексов, что позволяет селективно синтезировать активную CoMoS фазу II типа [3]. Однако при разложении лигандов на стадии сульфидирования происходит образование различных продуктов на поверхности катализатора, влияние которых на свойства катализаторов мало изучено.

В настоящей работе исследовано влияние хелатных органических лигандов, входящих в состав биметаллических Co-Mo комплексов, и продуктов их разложения на строение активного компонента и каталитическую активность сульфидных катализаторов гидроочистки. Строение используемых комплексов описывается формулой $\text{NH}_4(\text{enH}_2)_{0.5}[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{L})] \times \text{H}_2\text{O}$ (далее CoMoL), где L-остаток щавелевой (Ox), лимонной (Cit) или нитрилотриуксусной (NTA) кислот, en – этилендиамин. Катализаторы были приготовлены методом пропитки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ раствором, содержащим CoMoL комплекс, с последующей сушкой нанесенных образцов при температурах 120-500°C (CoMoL-T, где T - температура сушки) и сульфидированием в токе H_2S (CoMoLS-T). Текстура использованного носителя ($S_{\text{уд}}=216 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}}=0.50 \text{ см}^3/\text{г}$, $\text{Ø}_{\text{пор}}=93 \text{ \AA}$) позволила получить высокодисперсный активный компонент, локализованный в порах, доступных для молекул гидроочищаемого сырья. Использовали концентрации биметаллических комплексов в растворе таким образом, чтобы получить 10% Mo и 3% Co в конечном катализаторе. В итоге были получены три серии нанесенных и сульфидированных катализаторов CoMoOx(S)-T, CoMoCit(S)-T, CoMoNTA(S)-T.

Сравнение ИК, КР и EXAFS спектров образцов CoMoL и CoMoL-120 позволяет сделать вывод о сохранении строения комплексов при нанесении их на поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и использовании температуры сушки 120°C. Увеличение температуры термообработки приводит к разложению комплексов и удалению воды и хелатных лигандов из катализаторов. Моделирование спектров EXAFS указывает на наличие азотного окружения в образцах CoMoL-120 и CoMoL-200, которое постепенно изменяется на кислородное при переходе к катализаторам CoMoL-300. По данным HCN анализа, содержание углерода и азота в образце CoMoL-300 составляет 1%, что в 3.5 раза ниже, чем в CoMoL-200.

В сульфидных катализаторах активный компонент представлен одно- и двухслойными пакетами, равномерно распределенными по носителю. Значения межатомных расстояний, полученные из данных EXAFS К-края Mo и Co, и их сравнение с литературными данными [4, 5] позволяют сделать вывод, что активный компонент представ-

ляет собой CoMoS фазу. Данные РФЭС сульфидных образцов, в отличие от высушенных, подтверждают присутствие малого количества азота (около 1%) и углерода в образцах CoMoLS-400, что может быть связано с перестроением активного компонента и перемещением азот-содержащих компонентов в доступные для анализа слои. Кроме того, было обнаружено, что в образцах CoMoLS-500 присутствует малоактивная кристаллическая фаза Co₉S₈.

Сульфидированные образцы катализаторов были протестированы в гидроочистке модельной смеси (м.с.) в следующих условиях: T=260°C, P=25 атм, скорость подачи м.с. 5 ч⁻¹, H₂/м.с.=150. Состав м.с.: 5% тиофен, 10% гексен-1, 5% толуол, 80% гептан. Наблюдался экстремальный рост активности катализаторов при увеличении температуры сушки. При этом максимальное значение активности наблюдалось для образцов CoMoLS-400. Такое поведение может быть связано с удалением углерода и азота из состава катализатора при сохранении близкого расположения атомов Co и Mo в активной фазе.

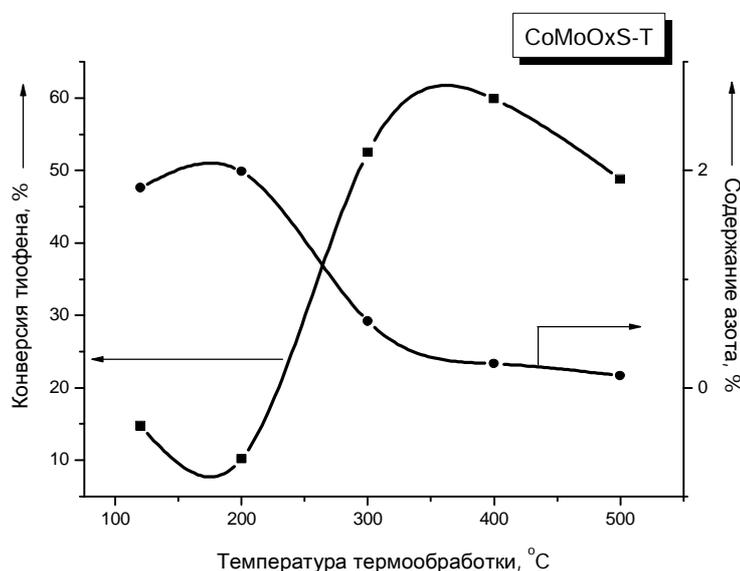


Рис. 1. Изменение активности и содержания азота в катализаторе CoMoOxS-T при изменении температуры термообработки.

Было установлено, что использование азот-содержащих хелатных лигандов приводит к образованию азот-углеродных отложений в составе катализаторов. Удаление отложений способствует значительному увеличению каталитической активности. Определена оптимальная температура термообработки таких катализаторов - 400°C. Дальнейшее увеличение температуры ведет к образованию малоактивных кристаллических фаз.

Литература

1. P. Blanchard, E. Payen, J. Grimblot, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997, **106**, 211.
2. M. Sun, D. Nicosia, R. Prins, *Catal. Today*, 2003, **86**, 173.
3. O.V. Klimov, A.V. Pashigreva, M.A. Fedotov, *J Mol Catal A: Chem*, 2010, **322**, 80.
4. S.M.A.M. Bouwens, R. Prins, V.H.J. De Beer, *J Phys Chem*, 1990, **94**, 3711.
5. J.T. Miller, W.J. Reagan, J.A. Kaduk, *J. Catal.*, 2000, **193**, 123.

КОМБИНИРОВАННЫЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА

Ломоносов В.И.¹, Гордиенко Ю.А.¹, Синев М.Ю.²

¹ЗАО «ШАГ», Карманицкий пер. д.9, Москва, 119002, Россия, vmonosov@schag.ru

²Институт химической физики им. Семенова РАН, ул. Косыгина д.4, Москва, 119991, Россия

В настоящее время большой практический интерес вызывают процессы переработки природного газа и его главных компонентов – низших алканов – в продукты с высокой добавленной стоимостью (полупродукты органического и нефтехимического синтеза, синтетические моторные топлива и т.п.). В частности, в последние годы наблюдается возрождение интереса к прямым способам переработки природного газа, исключая стадию промежуточного получения синтез-газа. Одним из перспективных процессов прямой переработки природного газа является получение этилена по реакции окислительной конденсации метана (ОКМ). Детальное изучение механизма этого процесса показало, что он представляет собой совокупность гетерогенных и гомогенных реакций свободных радикалов. Его ключевые стадии протекают и в газовой фазе и на поверхности катализатора с участием активных центров окислительно-восстановительного типа. Авторами данной работы показано, что в присутствии модельных катализаторов ($\text{Pb}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NaWMn}/\text{SiO}_2$, La/MgO) при низких конверсиях скорость образования C_2 -углеводородов может быть описана уравнением Марса-ван-Кревелена. Наблюдаемая кинетика окислительно-восстановительного типа хорошо согласуется с основными положениями гетерогенно-гомогенной модели, согласно которой первичный продукт ОКМ – этан – образуется в результате рекомбинации метильных радикалов, которые, в свою очередь, образуются при соударении молекулы метана с активным центром поверхности катализатора (стадия восстановления). Стадия реокисления может быть поставлен в соответствие ряд элементарных реакций, ведущих к регенерации активных центров. Уравнениями окислительно-восстановительного типа описывается и образование этилена из этана, что подтверждает сходство реакций алканов C_1 - C_2 . Образование побочных продуктов (CO , CO_2) описывается кинетическими уравнениями другого вида.

Детальное описание кинетики процесса ОКМ включает несколько сотен элементарных реакций. Значительная неопределенность в величинах кинетических параметров не позволяет использовать его для построения количественной модели процесса, которая требуется для его практической реализации. С другой стороны, достаточная точность описания в рамках простых эмпирических моделей может быть достигнута только внутри относительно узкого интервала параметров, соответствующих модельным экспериментам. В данной работе реализован комбинированный подход к описанию кинетики процесса ОКМ, в котором сочетаются представления о его детальном стадийном механизме и окислительно-восстановительная модель Марса-ван-Кревелена, оперирующая эмпирическими данными. Сформулирована кинетическая модель процесса, позволяющая проводить его моделирование и масштабирование.

НОВЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДОВ КАДМИЯ И ЦИНКА ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ПОД ВИДИМЫМ СВЕТОМ

Любина Т.П.^а, Козлова Е.А.^{а,б}

^а *Институт Катализа им. Борескова, Новосибирск, пр-т Лаврентьева 5,*

^б *Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск, Пирогова 2.*

Стремительное сокращение запасов дешевых углеводородов требует широкого освоения новых химических энергоносителей и альтернативных или нетрадиционных источников энергии. В настоящее время водород рассматривается, как идеальное топливо будущего. Преимущество использования водорода заключается в том, что теплота его сгорания очень велика, а единственным продуктом сгорания является вода. Однако, использование его еще не популярно из-за высокой стоимости.

Одним из экологически чистых методов получения водорода является фотокаталитическое разложение воды. Это прямой метод преобразования световой энергии в энергию химических связей водорода. Солнечная энергия и вода представляют собой неисчерпаемые источники для получения водорода.

Впервые о фотокаталитическом выделении водорода сообщили Фуджишима и Хонда [1]. Впоследствии, научные и технические интересы к фотокатализу на полупроводниках значительно возросли.

Сульфид кадмия – это первый фотокатализатор, который стал использоваться для получения водорода под видимым светом в водных растворах с использованием системы S^{2-}/SO_3^{2-} в качестве донора электронов. Сульфид кадмия имеет запрещенную зону 2.4 эВ, положение валентной зоны и зоны проводимости, пригодные для фотокаталитического разложения воды под видимым светом. Однако сульфид-ион легко окисляется в CdS фотогенерированными дырками, что сопровождается выходом в раствор ионов Cd^{2+} . Один из путей увеличения фотокаталитической активности сульфида кадмия – создание композитных материалов на основе CdS и более широкозонных проводников, например ZnS (3.56 эВ). ZnS и CdS имеют схожую кристаллическую структуру, поэтому образование твердых растворов $Cd_{1-x}Zn_xS$ происходит довольно легко. Кроме того, использование данных систем выгодно с практической точки зрения, так как предшественники имеют довольно низкую цену, варьирование ширины запрещенной зоны легко осуществляется с помощью изменения мольных долей компонентов. Ранее было показано, что возможно эффективное выделение водорода на сульфидных фотокатализаторах $Zn_xCd_{1-x}S$, не содержащих благородные металлы, что позволяет еще более снизить стоимость данных материалов.

В данной работе был предложен двухстадийный метод получения смешанных сульфидов кадмия и цинка с высокой удельной поверхностью и с разветвленной пористой структурой. Характеризация образцов полупроводниковых катализаторов была получена комплексом физико-химических методов, в том числе методами рентгенофазового анализа (РФА), низкотемпературной адсорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), были сняты электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО).

Методом РФА была проанализирована серия образцов $Cd_{1-x}Zn_xS$, приготовленная осаждением сульфидов металлов из их хлоридов через гидроксиды с добавлением избытка Na_2S . На рис. 1 показаны результаты РФА для данных образцов. Области когерентного рассеяния частиц $Cd_{1-x}Zn_xS$ при $x = 0.3-0.9$ составляет менее 2 нм, для образца $Cd_{0.05}Zn_{0.95}S$ – 2.2 нм. Вероятнее всего синтезированные образцы содержат элементы как кубической, так и гексагональной структуры.

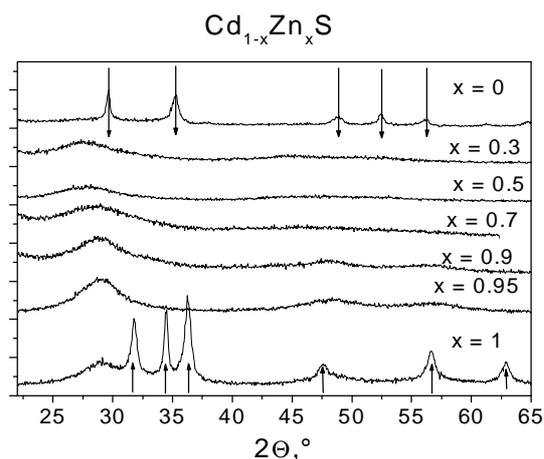


Рис. 1. Спектры РФА образцов $Cd_{1-x}Zn_xS$. ↓ - $Cd(OH)_2$, ↑ - ZnO .

Активность полученных образцов была исследована в реакции фотокаталитического выделения водорода из водных растворов сульфида и сульфита натрия ($\lambda > 420$ нм). Было показано, что наибольшую активность проявляет образец $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ с шириной запрещенной зоны 2.71 эВ. Было изучено влияние таких параметров как содержание катализатора, pH и начальная концентрация субстрата на скорость фотокаталитического выделения водорода.

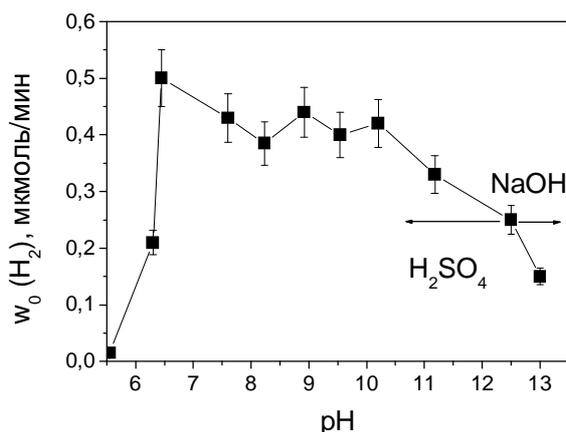


Рис. 2. Зависимость скорости фотокаталитического выделения водорода $w_0(H_2)$ от начального pH раствора

Было показано, что снижение pH до 6.5 приводит к увеличению скорости фотокаталитического выделения водорода.

При оптимальных параметрах квантовая эффективность фотокаталитического выделения водорода достигает 12.9%, что является высоким значением для выделения водорода под видимым светом на катализаторах без благородных металлов.

Литература

1. Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. //Nature. 1972. V.238. P. 37.

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ Ag/SiO_2 В РЕАКЦИЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ

Мамонтов Г.В.^а, Дутов В.В.^а, Соболев В.И.^б, Колтунов К.Ю.^{б,в}, Зайковский В.И.^б, Водянкина О.В.^а

^а Томский государственный университет, г. Томск, пр. Ленина - 36

^б Институт катализа им. Г.К. Борескова, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева - 5

^в Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, ул. Пирогова - 2

Рост интереса к высокодисперсному серебру, нанесённому на поверхность силикагеля, связан со значительным расширением области его применения, в том числе, в качестве катализаторов для реакций низкотемпературного окисления CO до CO_2 [1, 2], окисления метана [3], окисления спиртов в карбонильные соединения [4, 5]. Высокая активность таких систем достигается посредством формирования частиц серебра размером менее 10 нм, стабилизированных поверхностью силикагеля. Также, важной особенностью в поведении серебра на поверхности силикагеля является возможность его редиспергирования вдоль поверхности носителя под воздействием окислительной обработки [6], что используется для организации высокодисперсных частиц серебра с дефектной и, соответственно, высоко реакционно-способной поверхностью.

В настоящей работе рассмотрены модельные каталитические системы на основе серебра, нанесённого на силикагель, полученные методом пропитки из водного раствора. Для исследования состояния серебра и особенностей его поведения на поверхности силикагеля использованы следующие методы: ЭСДО, РФА, ПЭМ, ИК-спектроскопия, ТПВ H_2 , ТПВ CO , ТПО.

Значительное влияние на реакционную способность нанесённого серебра оказывают функциональные свойства поверхности носителя. Так, на поверхности гидрофобного силикагеля за счёт низкой стабилизирующей способности поверхности процесс редиспергирования частиц серебра протекает интенсивнее (ТПВ), при этом удаётся достичь большей дисперсности серебра на поверхности (рис. 1), чем и для гидрофильного силикагеля (рис. 2). Стабилизация серебра происходит за счёт образования промежуточной фазы на границе серебро/силикагель (ПЭМ) под действием высокотемпературных окислительно-восстановительных обработок. Важно также отметить высокую дефектность образующихся частиц Ag , что повышает их реакционную способность.

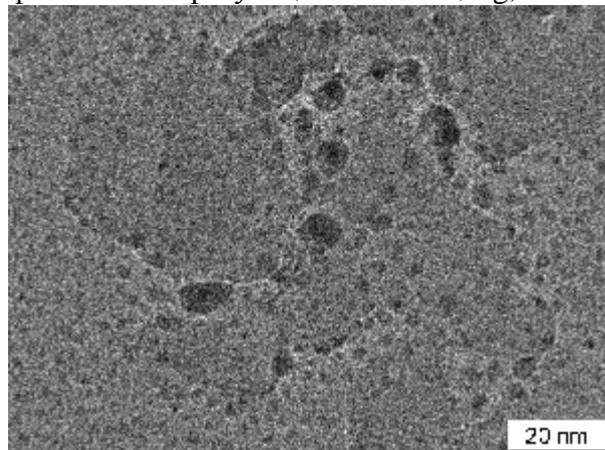


Рис. 1. ПЭМ изображение системы $3\text{Ag}/\text{SiO}_2$ (SiO_2 – гидрофобный)

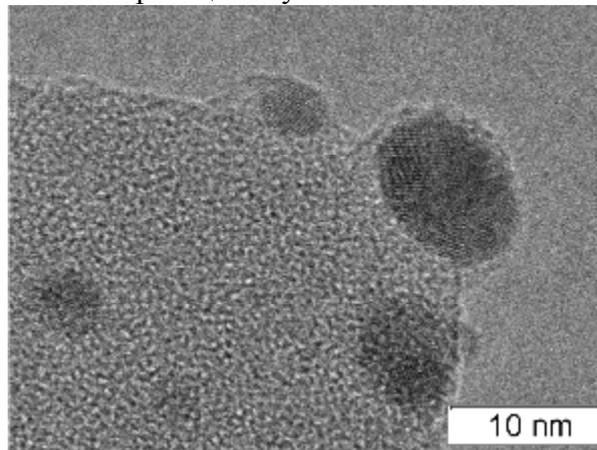


Рис. 2. ПЭМ изображение системы $5\text{Ag}/\text{SiO}_2$ (SiO_2 – гидрофильный)

Методом ТПВ CO показано, что окисленные частицы серебра, локализованные на поверхности силикагеля, взаимодействуют с CO при температурах ~ -50 °С. Методами

ТПВ H_2 и ТПО установлено, что нанесённое серебро активирует молекулярный кислород при комнатной температуре. После серий циклических последовательных ТПО/ТПВ обработок Ag/SiO_2 проявляет каталитическую активность в реакции окисления CO до CO_2 уже при комнатной температуре.

Модифицирование систем Ag/SiO_2 оксидами переходных металлов, такими как Co_3O_4 , CeO_2 , ZrO_2 , приводит к увеличению количества кислорода, активного в реакциях низкотемпературного окисления CO , а также окисления и дегидрирования этанола. Так, для каталитической системы, содержащей $3Ag/5CeO_2/SiO_2$, при окислении этанола можно получать ацетальдегид с выходом более 95 % при температуре ~ 230 °C (рис. 3). Важно отметить, что при температуре выше 230 °C в продуктах реакции начинают появляться оксиды углерода, и при ~ 310 °C наблюдается полная конверсия спирта и образующегося ацетальдегида до продуктов глубокого окисления. То есть, каталитические системы такого типа являются перспективными в реакциях глубокого окисления органических веществ. В режиме дегидрирования при неполной конверсии этанола селективность по ацетальдегиду составляет ~ 100 % в диапазоне температур от 120 до 300 °C (рис. 4), что указывает на возможность использования таких каталитических систем в реакциях дегидрирования спиртов.

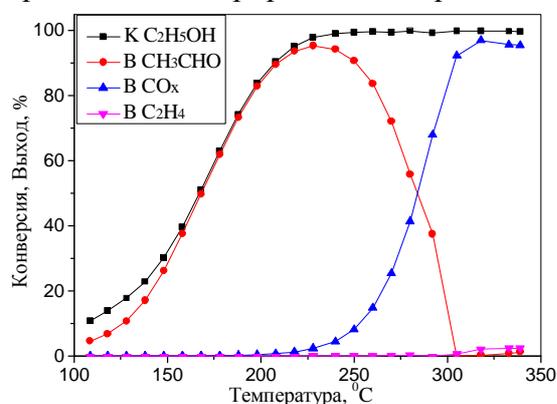


Рис. 3. Каталитическая активность $3Ag/5CeO_2/SiO_2$ в реакции окисления C_2H_5OH

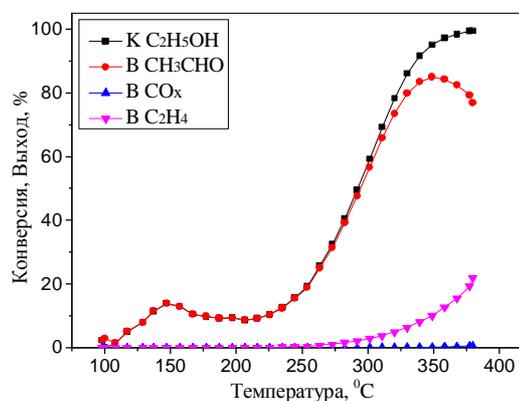


Рис. 4. Каталитическая активность $3Ag/5CeO_2/SiO_2$ в реакции дегидрирования C_2H_5OH

Таким образом, высокодисперсное серебро, нанесённое на силикагель, обладает высокой реакционной способностью по отношению к молекулярному кислороду и некоторым классам органических соединений. Модифицирование этой системы оксидами переходных металлов позволяет создавать высокоэффективные каталитические системы для реакций низкотемпературного окисления CO , селективного и глубокого окисления спиртов.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФИ (грант №11-03-90730-моб_ст) и частичной поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 гг.

Литература

1. L. Yu, Y. Shi, Z. Zhao et al., *Catalysis Communications* 2011, **12**, 616.
2. Zhang X., Qu Z., Li X., Wen M. et al., *Separation and Purification Technology* 2010, **72**, 395.
3. Kuroda Y., Mori T., Sugiyama H. et al., *J. Coll. Interf. Sci.* 2009, **333**, 294.
4. Yamamoto R., Sawayama Y., Shibahara H. et al., *J. Catal.* 2005, **234**, 308.
5. Lippits M.J., Boer Iwema R.R.H., Nieuwenhuys B.E., *Catalysis Today*, 2009, **145**, 27.
6. Qu Z., Huang W., Cheng M., Bao X. *J. Phys. Chem. B.* 2005, **109**, 15842.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ Ni/La₂O₃ ДЛЯ АВТОТЕРМИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА МЕТАНА

Е.В. Матус, А.А. Безруков, И.З. Исмагилов, М.А. Керженцев, З.Р. Исмагилов

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

Автотермический риформинг метана (АТР CH₄) один из наиболее перспективных путей получения синтез-газа CO₂ + H₂, используемого в качестве исходного сырья для производства водорода, жидких топлив и других ценных продуктов [1,2]. Условия проведения процесса АТР CH₄ (температура 800-900°C, наличие воды в реакционной среде и др.) определяют ряд требований к свойствам катализатора: структурная стабильность, устойчивость к спеканию активного компонента, низкая степень зауглероживания в ходе реакции, сероустойчивость.

Известно [3], что высокая активность Ni-содержащих катализаторов в реакции АТР CH₄ обусловлена наличием высокодисперсного металлического никеля Ni⁰ на поверхности носителя. В случае системы Ni/La₂O₃ это достигается путем синтеза LaNiO₃ со структурой перовскита, в которой сильное взаимодействие между атомами предотвращает агломерацию частиц никеля при термообработке и обеспечивает высокую дисперсность частиц Ni⁰ после восстановления образца. Было показано что модификация Ni активного компонента другими металлами может улучшить активность катализатора [4,5]. Очевидно что вариации типа и содержания модифицирующей добавки при изоморфном замещении ионов La или Ni в структуре перовскита на другие металлы (Me) позволит регулировать активность и стабильность Ni-Me/La₂O₃ катализаторов для АТР CH₄. Поэтому весьма актуальным является исследование влияния состава и способа синтеза Ni/La₂O₃ и Ni-Me/La₂O₃ (Me = Mo, Pt, Pd, Re, Sn, Sr) катализаторов на их физико-химические и каталитические свойства.

Проведен синтез и исследована активность Ni/La₂O₃ и Ni-Me/La₂O₃ (Me = Mo, Pt, Pd, Re, Sn, Sr) катализаторов при вариации:

- соединения-предшественника оксида лантана (ацетат, карбонат, нитрат);
- содержания никеля (10-30 масс.%);
- способа синтеза (метод пропитки, цитратный золь-гель метод);
- типа модифицирующей добавки (Me = Mo, Pt, Pd, Re, Sn, Sr);
- содержания модифицирующей добавки (0.4-14 масс. %).

Полученные образцы носителя La₂O₃ и катализаторов Ni/La₂O₃, Ni-Me/La₂O₃ исследованы комплексом физико-химических методов (АЭС-ИСП, РФА, термодесорбция аргона, термический анализ).

Установлено, что температура разложения соли лантана с образованием оксида лантана La₂O₃ зависит от типа соли и составляет, согласно данным РФА, 700°C в случае нитрата (N), 750°C – в случае ацетата (A) и карбоната (C) лантана. Показано, что удельная поверхность S_{уд} полученных при 750°C оксидов лантана зависит от типа соли и увеличивается в следующем ряду: N (2.0 м²/г) < C (5.4 м²/г) < A (8.3 м²/г).

Нанесение на оксид лантана никеля (10-30 масс.%) методом пропитки и дальнейшее высокотемпературное прокаливание образцов приводит к значительному сокращению удельной поверхности (на ~ 30-60%). Во всех исследуемых образцах после прокаливания при 850°C наблюдается формирование Ni-La-содержащих фаз со структурой перовскита, состав которых зависит от содержания Ni. С увеличением содержания никеля от 10 до 30 масс.% происходит уменьшение содержания фазы La₂NiO₄ и увеличение содержания фазы LaNiO₃. В образцах с наиболее низким (10 масс.%) и наиболее

высоким (30 масс.%) содержанием никеля присутствует только один тип смешанного оксида: La_2NiO_4 и LaNiO_3 , соответственно.

Тип соли-предшественника (ацетат или карбонат) оксида лантана оказывает влияние на фазовый состав $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ катализатора. Для образца, полученного на основе оксида лантана (С), по сравнению с образцом, полученным на основе оксида лантана (А), не наблюдается фазы оксида никеля и отмечено более низкое содержание фазы La_2NiO_4 .

Для образцов полученных цитратным золь-гель методом наблюдается присутствие одного типа перовскита (La_2NiO_4 или LaNiO_3), в отличие от аналогичных по содержанию никеля образцов, но полученных методом пропитки, которые содержат в своем составе смесь двух типов перовскита (La_2NiO_4 и LaNiO_3).

При введении модифицирующей добавки в LaNiO_3 образец характер изменения его удельной поверхности зависит от типа модифицирующей добавки Me и мольного соотношения Me/Ni. В случае низкой степени замещения Me/Ni = 0.005-0.03 (Me = Pt, Pd) $S_{\text{уд}}$ образца увеличивается незначительно (не более чем на 25%). В случае высокой степени замещения Me/Ni = 0.05-0.2 (Me = Mo, Sn, Re) $S_{\text{уд}}$ образца увеличивается более чем в 2 раза. Исключения составляют, во-первых, Sr-содержащие образцы, для которых и при высоких значениях Sr/La = 0.05-0.2 увеличение $S_{\text{уд}}$ составляет ~20%. Во-вторых, Re-содержащие образцы, для которых, напротив, и при низких значениях Re/Ni = 0.01-0.03 $S_{\text{уд}}$ увеличивается в ~2 раза.

Для образцов, содержащих Pt, Re или Sn, значение удельной поверхности увеличивается с увеличением мольного соотношения в исследуемом диапазоне. Максимальная удельная поверхность ($12 \text{ м}^2/\text{г}$) достигается для модифицированных образцов состава $\text{LaNi}_{0.95}\text{Re}_{0.05}\text{O}_y$ и $\text{LaNi}_{0.90}\text{Sn}_{0.10}\text{O}_y$. Отметим, что $S_{\text{уд}}$ немодифицированного образца LaNiO_3 составляет $4.7 \text{ м}^2/\text{г}$.

Показана взаимосвязь физико-химических свойств $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ и $\text{Ni-Me/La}_2\text{O}_3$ катализаторов, регулируемых условиями синтеза, и их активности в реакции автотермического риформинга метана.

Авторы выражают благодарность к.х.н. В.А. Ушакову, Т.Я. Ефименко и Г.С. Литвак (ИК СО РАН) за помощь в исследовании образцов катализаторов физико-химическими методами. Работа выполнена при финансовой поддержке 7ой рамочной программы Европейского Союза (проект "DEM-CAMER").

Литература

1. S.C. Dantas, J. C. Escritori, R. R. Soares, C.E. Hori, *Chem. Eng. J.* 2010, **156**, 380.
2. J.R. Mawdsley, T. R. Krause, *Appl. Catal. A* 2008, **334**, 311.
3. J. Requies, M.A. Cabrero, V.L. Barrio, M.B. Güemez, J.F. Cambra, P.L. Arias, F.J. Pérez-Alonso, M. Ojeda, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A.* 2000, **289**, 214.
4. Z.R. Ismagilov, S.V. Kuntsevich, V.V. Kuznetsov, N.V. Shikina, M.A. Kerzhentsev, V.A. Rogov, V.A. Ushakov, *Kinet. Catal.* 2007, **48**, 544.
5. Z.R. Ismagilov, S.V. Kuntsevich, V.V. Kuznetsov, N.V. Shikina, Proc. Int. Symposium on Catalysis Engineering, Delft, the Netherlands, June 14, 2007, p. 63-64.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА Pd/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА ДО ЭТИЛЕНА

Мироненко О.О., Пономарева Г.А., Смоликов М.Д., Цырульников П.Г.

*ИППУ СО РАН, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54
shishkina_oo@ihcp.oscsbras.ru*

Активность и селективность катализаторов в значительной степени определяются свойствами нанесённого металла - степенью окисления, дисперсностью, условиями реакции, а также способом их получения. Традиционный метод получения нанесённых палладиевых катализаторов гидрирования ацетиленов заключается в пропитке различных носителей раствором предшественника активного компонента, сушке, прокаливании и восстановлении. При длительном прокаливании и восстановлении при повышенных температурах происходит частичное спекание образующихся частиц металлического палладия. Это может привести к снижению селективности по этилену, т.к., согласно литературным данным, гидрирующая способность этих частиц зависит от дисперсности [1-4]. Кроме того, данный способ получения катализаторов является достаточно трудоёмким и энергозатратным.

Проведено сравнительное исследование катализаторов, приготовленных традиционным способом и методом поверхностного самораспространяющегося термосинтеза (ПСТ). При ПСТ нанесённые системы подвергаются термическому воздействию с меньшими временами контакта [3].

В ходе работы исследованы две серии катализаторов: при приготовлении образцов серии «а» в качестве предшественника при пропитке γ -Al₂O₃ использовали раствор Pd(NO₃)₂, при приготовлении образцов серии «б» - совместный раствор Pd(NO₃)₂ и лимонной кислоты (Pd:CA=1:20). Лимонная кислота выступала в качестве топливной добавки. Термообработку катализаторов проводили в следующих условиях: «а1» и «б1» - сушка в течение 2ч при 120°C; «а2» и «б2» - восстановление в H₂ в течение 3ч при 200°C; «а3» и «б3» - прокаливание на воздухе в течение 2ч при 300°C; «а4» и «б4» - прокаливание на воздухе в течение 2ч при 300°C, и восстановление в H₂ в течение 3ч при 200°C; «б5» - ПСТ; «б6» - ПСТ и восстановление в H₂ в течение 3ч при 200°C.

Полученные образцы были исследованы методом хемосорбционного O₂-H₂ титрования. Каталитические свойства катализаторов были сопоставлены с результатами этих исследований.

Каталитические испытания образцов проводили в безградиентном проточном реакторе типа «утка» в следующих условиях: исходная смесь 4 об. % C₂H₂, 90 об. % H₂, 2 об. % CO и 4 об. % He (баланс); растворитель: N-метилпирролидон; Т реакции 60°C. Результаты представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Каталитические свойства образцов и результаты их исследования методом хемосорбционного O₂-H₂ титрования.

Шифр	Состав образца	Каталитические свойства		D, %	d _{ср} , нм
		X, %	S, %		
a1	0,5%Pd/Al ₂ O ₃	30	17	-	-
b1	0,5%Pd/Al ₂ O ₃ (Pd:CA=1:20)	4	0	-	-
a2	0,5%Pd/Al ₂ O ₃	40	26	33	3,4
b2	0,5%Pd/Al ₂ O ₃	36	34	33	3,4

	(Pd:CA=1:20)				
a3	0,5%Pd/Al ₂ O ₃	29	18	49	2,3
b3	0,5%Pd/Al ₂ O ₃ (Pd:CA=1:20)	16	25	-	-
a4	0,5%Pd/Al ₂ O ₃	29	18	43	2,6
b4	0,5%Pd/Al ₂ O ₃ (Pd:CA=1:20)	17	22	16	6,7
b5	0,5%Pd/Al ₂ O ₃ (Pd:CA=1:20)	17	24	26	4,3
b6	0,5%Pd/Al ₂ O ₃ (Pd:CA=1:20)	17	19	21	5,3

Из данных, представленных в таблице, видно, что образец «a1», полученный путем сушки на воздухе при 120⁰С, активен в исследуемой реакции. Это согласуется с литературными данными о том, что нитрат палладия и оксид палладия восстанавливаются водородом и реакционной средой до металла уже при комнатной температуре. Отметим, что для образец «b1», полученный в присутствии лимонной кислоты, не активен в реакции гидрирования ацетилена.

Катализаторы «a2» и «b2», полученные путем восстановления предшественника в водороде, проявляют наибольшую активность и селективность в исследуемой реакции. При этом для образца «b2», полученного в присутствии лимонной кислоты, наблюдается более высокая селективность по C₂H₄ (34%) по сравнению с образцом «a2» (26%). Из полученных результатов видно, что оптимальными условиями получения катализаторов - восстановление катализаторов в водороде без предварительной стадии прокаливания на воздухе. Полученный методом ПСТ образец «b5» проявляет каталитические свойства, сопоставимые с таковыми для традиционного образца «b4», полученного в условиях прокаливания и восстановления. Дополнительное восстановление в водороде ПСТ-катализатора мало влияет на их каталитические свойства.

Сопоставление полученных данных с результатами хемосорбционного O₂-H₂ титрования, показывает, что оптимальная гидрирующая способность соответствует среднему размеру частиц палладия около 3.5 нм. Образцы, полученные методом ПСТ, характеризуются размерами, близкими к оптимальному.

Литература

1. Nikolaev, S.A, Zhanaveskin, L.N., Smirnov, V.V., Aver'anov, V.A, Zhanaveskin, K.L. // *Vсnexu химии*, 2009, **178**, 248.
2. Kim, W.J., Shin, E.W., Kang, J. H. // *Applied Catalysis A: General*, 2003, **251**, 305.
3. O. O. Mironenko, N. B. Shitova, Y. S. Kotolevich, M. R. Sharafutdinov, N. O. Struikhina, N. S. Smirnova, D. I. Kochubei, O. V. Protasova, M. V. Trenikhin, O. A. Stonkus, V. I. Zaikovskii, V. B. Goncharov and P. G. Tsyryul'nikov. // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2012, 21 (in press).

ЖИДКОФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ХЛОРНИТРОБЕНЗОЛОВ В ПРИСУТСТВИИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Нецкина О.В., Тайбан Е.С., Комова О.В., Симагина В.И.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Россия, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5*

Процесс гидрирования хлорнитробензолов лежит в основе синтеза широкого класса азотсодержащих ароматических соединений, которые на сегодняшний день востребованы как исходные вещества для получения полимеров, красителей, антиоксидантов, ингибиторов, флегматизаторов, гербицидов и лекарственных субстанций [1]. Среди известных методов гидрирования хлорнитробензолов каталитическое восстановление молекулярным водородом, осуществляемое в жидкой фазе, является наиболее перспективным способом в технологическом отношении, т.к. значительно уменьшаются количество высокотоксичных отходов [2]. В ряду переходных металлов самую высокую активность в процессе гидрирования хлорнитробензолов проявляет палладий [3,4], но, параллельно восстановлению нитрогруппы, он катализирует процесс дехлорирования субстрата, снижая выход хлорзамещенных аминов, например, хлоранилинов – важных промежуточных продуктов в производстве анилиновых красителей. Для увеличения выхода хлоранилинов палладиевые системы подвергают травлению сернистыми соединениями, но это значительно снижает их гидрирующую способность [2]. В данной работе предлагается повысить селективность образования хлоранилина в присутствии палладийсодержащих систем путем их модифицирования металлами подгруппы железа. Эффективность этого способа управления селективностью гидрирования хлорнитробензолов была ранее подтверждена в случае менее активных платиновых катализаторов, допированных никелем, железом, кобальтом и лантаноидами [5,6].

Цель работы – установить влияние состава биметаллических палладийсодержащих катализаторов, модифицированных металлами подгруппы железа, на скорость и селективность жидкофазного гидрирования 1-хлор-3-нитробензола (ХНБ) молекулярным водородом.

Эксперименты проводили в термостатируемом реакторе внутреннего перемешивания при температуре 50 °С, давлении водорода 0,1 МПа и скорости перемешивания 1400 об/мин. Моно- и биметаллические палладийсодержащие катализаторы (размер зерна 40 мкм) были приготовлены методом пропитки углеродного носителя Сибунита растворами солей соответствующих металлов и восстановлены в водном растворе боргидрида натрия при комнатной температуре.

В ходе выполнения исследования было определено, что толуол является наиболее оптимальным растворителем для осуществления процесса гидрирования ХНБ в присутствии палладия. Согласно полученным результатам, в выбранных условиях полная конверсия ХНБ наблюдалась через 45 минут, при этом выход хлоранилина составил 87 %, а анилина - 13 %. С помощью хромато-масс-спектрометрического анализа не было обнаружено других продуктов гидрирования ХНБ (нитробензола, изопропиланилина, циклогексиланилина и др.), всегда присутствующих в реакционной среде при проведении процесса в спиртах. Введение в состав палладиевого катализатора металлов подгруппы железа несущественно повлияло на скорость восстановления нитрогруппы, однако скорость дехлорирования хлоранилина заметно снизилась, особенно в случае палладий-никелевого катализатора. Следует отметить, что никель, железо и кобальт не

проявили активность в жидкофазном гидрировании ХНБ при данных экспериментальных условиях.

Согласно результатам физико-химических методов (ПЭМ с EDX-анализом, ТПВ водородом, РФЭС), основной причиной уменьшения скорости дехлорирования являются различие состава и структуры активного компонента биметаллических систем.

Таким образом, в работе продемонстрировано, что модифицирование палладия металлами подгруппы железа позволяет регулировать селективность жидкофазного гидрирования ХНБ молекулярным водородом и повысить выход хлоранилина.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 10-03-00372-а.

Литература

1. Y. Ding, A.V. Padias, H. K. Hall Jr, *Polymer Bulletin* 1999, **42**, 689.
2. Каталитическое жидкофазное восстановление ароматических нитросоединений. Под. ред. П.Н. Овчинникова, И.И. Бать. Л. Химия, 1969, 232 с.
3. D.-Q. Xu, Z.-Y. Hu, W.-W. Li, S.-P. Luo, Z.-Y. Xu, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2005, **235**, 137.
4. X. Yan, J. Sun, Y. Fang, Z. Xu, W. Wang, *Front. Chem. China*, 2006, **1**, 41.
5. X.X. Han, Q. Chen, R.X. Zhou, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007, **277**, 210.
6. J. Yang, C. Xiong, X. Han, L. Zhou, *Indian J. Chem.*, 2009, **48A**, 1358.

ФОРМИРОВАНИЕ ПАЛЛАДИЕВЫХ ВОЛОКОН ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО НА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПАЛЛАДИИ

Никулин В.В., Саланов А.Н.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск, проспект. Лаврентьева 5*

Металлы платиновой группы широко используются в качестве катализаторов в различных промышленно важных процессах и нейтрализаторах выхлопных газов автомобильного транспорта [1]. Например, палладий обладает самой высокой активностью для реакции окисления метана и поэтому он широко применяется в процессах каталитического сжигания CH_4 [2]. Причём высокой активностью обладает не только металлический палладий, но и оксид PdO. Поэтому крайне важно исследовать процессы образования и разложения оксида палладия в ходе протекания каталитической реакции. Данная работа направлена на исследование микроструктуры и химического состава поликристаллического палладия с целью установления механизма образования палладиевых волокон под действием реакции окисления СО.

В качестве образцов использовались фрагменты поликристаллической фольги палладия Pd(poly) толщиной 40 мкм и площадью 50 мм². Образцы обрабатывались в проточном кварцевом реакторе в потоке смеси, содержащей 10 % O_2 , 2 % СО и 88 % He, в течение 3 ч при температурах 500 – 900 К. Давление смеси составляло 1 атм. Для анализа микроструктуры поверхности образцов применялся метод растровой электронной

микроскопии (РЭМ), а для определения химического состава использовался метод рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС).

Было установлено, что, в ходе протекания диссоциативной хемосорбции кислорода и его растворения в решётке палладия, при $T = 700$ К образуются частицы PdO размерами ~ 50 нм, при $T = 800$ К формируется сплошной оксидный слой, состоящий из кристаллов PdO размерами от 200 до 400 нм.

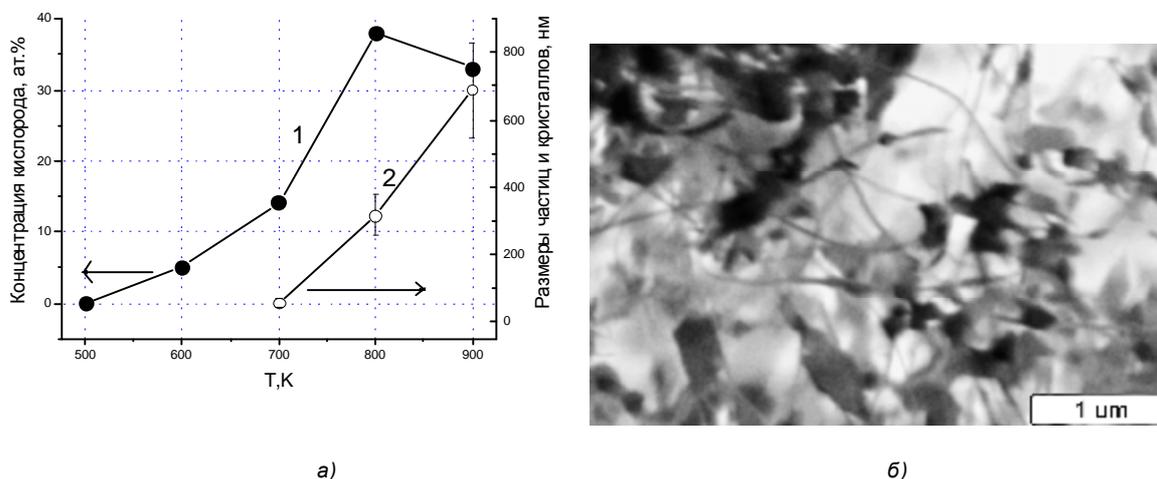


Рис. 1. Зависимость концентрации кислорода и размеров частиц и кристаллов PdO, наблюдаемых на поверхности Pd(poly), от температуры отжига в среде CO+O₂ (а) и инверсионное микроскопическое изображение палладиевых волокон на поверхности Pd(poly) при температуре отжига 900 К (б).

При $T = 900$ К, в ходе протекания реакции окисления CO на поверхности оксидов PdO, формируются вытянутые палладиевые волокна диаметром ~ 50 нм и длиной 1 – 5 мкм. На рисунке 1 (а) приведены зависимости количества поглощённого кислорода в палладии (зависимость 1) и размеров образующихся частиц и кристаллов PdO на поверхности образцов (зависимость 2) от температуры их отжига в смеси CO+O₂. Из данного рисунка видно, что, по мере увеличения температуры от 500 до 800 К концентрация поглощённого кислорода постепенно растёт до ~ 38 ат. %. При $T > 800$ К концентрация кислорода понижается (зависимость 1). Кроме того, в ходе увеличения температуры, наблюдается постепенный рост размеров кристаллов PdO от ~ 50 нм при $T = 700$ К до ~ 650 нм при $T = 900$ К (зависимость 2). При $T = 700$ К, в ходе диссоциативной хемосорбции O₂ и растворения кислорода в решётке палладия, поглощается ~ 14 ат. % кислорода. В результате, на поверхности постепенно формируются большие области, покрытые частицами оксида PdO размерами ~ 50 нм. При $T = 800$ К растворение кислорода в решётке металла ускоряется, в результате в палладии может поглощаться до ~ 38 ат. %. Вследствие этого, поверхность образца практически полностью покрывается сплошным слоем из кристаллов оксида PdO размерами от 200 до 400 нм. На поверхности этого слоя в некоторых местах образуются островки волокнистой фазы, состоящей из плоских кристаллических фрагментов размерами ~ 0.5 -1.0 мкм, соединённых волокнами диаметром ~ 50 нм. Размеры этих островков составляют 50-100 мкм. При $T = 900$ К, вследствие увеличения подвижности атомов кислорода в объёме, а палладия на поверхности металла, постепенно растут размеры кристаллов PdO и достигают ~ 0.5 -1.0 мкм. С их ростом уменьшается энергия связи атомов кислорода в этих кристаллах. Это приводит к возрастанию скорости реакции CO с атомами кислорода на поверхности кристаллов PdO. В результате, на поверхности кристаллов оксида образуется большое

количество кислородных вакансий и хемосорбированных атомов Pd, формирующих сплошной слой. Атомы Pd десорбируются в газовую фазу, образуя повышенное давление паров Pd и, вследствие этого, образуются нанокристаллы палладия размерами ~10 нм, которые формируют волокна диаметром ~30-80 нм и длиной ~1-5 мкм. Из этих палладиевых волокон постепенно образуются островки толщиной 1 – 5 мкм (рис. 1, б).

Таким образом, в результате исследования Pd(poly) в реакционной среде CO+O₂ при T = 500 – 900 К удалось выделить процессы, приводящие к формированию палладиевых волокон. При T = 700 К интенсивно протекает процесс диссоциативной хемосорбции кислорода на поверхности и постепенное его растворение в решётке палладия, в результате чего концентрация кислорода достигает ~14 ат. %, а на поверхности появляются частицы оксида PdO размерами ~50 нм. При T = 800 К поглощение кислорода ускоряется, и, как следствие, его концентрация доходит до ~38 ат. %, а на поверхности образуются кристаллы PdO размерами 200 – 400 нм. При T = 900 К, в связи с увеличением подвижности атомов кислорода и палладия на поверхности металла, размеры кристаллов PdO возрастают до ~0.5-1.0 нм. Ускорение реакции молекул CO с атомами кислорода на поверхности данных кристаллов приводит к повышенному давлению паров Pd, в результате чего на поверхности формируются палладиевые волокна диаметром 30 – 80 нм.

Литература

1. <http://www.platinum.matthey.com/applications/>
2. D. Ciuparu, M. Lyubovsky, E. Altman. Catalytic combustion of methane over palladium-based catalysts//Catalytic Reviews 2002. Vol. 44, Pp 593-649.

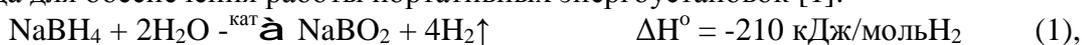
ФОРМИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ БОРИДОВ КОБАЛЬТА В СРЕДЕ ГИДРОЛИЗА БОРСОДЕРЖАЩИХ ГИДРИДОВ

*А.М. Озерова^а, В.И. Симагина^а, О.В. Комова^а, О.В. Нецкина^а, Г.В. Одегова^а,
О.А. Булавченко^а, Д.Г. Келлерман^б*

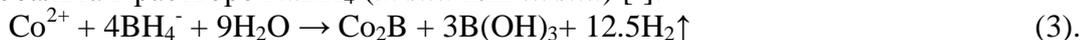
^а Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, пр. академика Лаврентьева 5

^б Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, ул. Первомайская 91
ozerova@catalysis.ru

На протяжении последних 20 лет интенсивно исследуются аморфные бориды металлов из-за их уникальных электронных, магнитных и каталитических свойств. Особое внимание уделяется боридам кобальта (Co_xB) как дешевым, но эффективным катализаторам селективного гидрирования, гидрообессеривания, восстановления, а также гидролиза боргидрида натрия (NaBH₄) и амминборана (NH₃BH₃) с целью получения водорода для обеспечения работы портативных энергоустановок [1]:



Традиционно каталитически активные бориды кобальта получают восстановлением солей кобальта в растворе NaBH₄ (*in situ* или *ex situ*) [2]:



Тем не менее, природа получаемого борида кобальта до конца не установлена, поскольку его состав и свойства сильно зависят от условий проведения процесса восстановления [2]. Наряду с аморфным Co_xB переменного состава ($x=1\div 3$) возможно образование также металлического кобальта и аморфного бората кобальта. Вместе с тем, согласно данным ПЭМ и РФЭС частицы Co_xB практически всегда покрыты аморфным слоем из кислородсодержащих соединений кобальта и бора. Образование такого оксидного слоя может быть вызвано окислением активной поверхности катализатора под действием водной среды и кислорода воздуха. Вклад окисленных соединений кобальта в общую каталитическую активность кобальтборидной системы пока недостаточно изучен. Кроме того, малочисленны и весьма противоречивы данные о влиянии природы борсодержащего восстановительного агента (NaBH_4 , NH_3BH_3) на свойства образующихся активных боридов кобальта.

Данная работа посвящена изучению физико-химических и каталитических свойств кобальтборидных катализаторов, формирующихся *in situ* в среде гидролиза NaBH_4 и NH_3BH_3 . Для установления влияния оксидных соединений кобальта на скорость гидролиза борогидридов было исследовано формирование активной Co_xB фазы из различных соединений кобальта (соли, оксиды, борат).

В работе было показано, что природа гидролиза определяет реакционную способность и физико-химические свойства образующихся *in situ* частиц боридов кобальта (Рис. 1). Так, согласно данным методов измерения магнитной восприимчивости, ИК спектроскопии, РФА, ПЭМ, в среде NaBH_4 происходит быстрое восстановление соединений кобальта с формированием высокоактивных нанодисперсных (~ 30 нм) ферромагнитных частиц борида кобальта [3,4]. В среде NH_3BH_3 имеет место формирование менее активных значительно более крупных частиц борида кобальта (~ 150 нм), что связано с меньшей скоростью их образования из-за более мягких восстановительных свойств NH_3BH_3 по сравнению с NaBH_4 .

Было показано, что оксиды (Co_3O_4 , CoO) и борат кобальта, восстановленные *in situ*, проявляют высокую каталитическую активность в гидролизе NaBH_4 , сравнимую с активностью CoCl_2 , традиционного применяемого для формирования фазы борида кобальта *in situ* [4,5]. Таким образом, их присутствие в составе кобальтсодержащих катализаторов гидролиза NaBH_4 не является губительным для активности системы. При этом использование Co_3O_4 приводит к формированию более активной и стабильной фазы аморфных боридов кобальта по сравнению с CoCl_2 (Рис. 1).

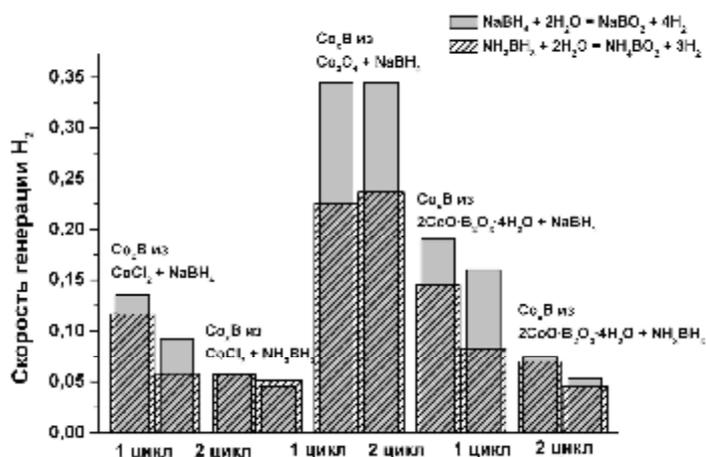


Рис. 1. Каталитическая активность боридов кобальта в реакциях гидролиза NaBH_4 и NH_3BH_3 , $t = 40^\circ\text{C}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке некоммерческого партнерства «Глобальная энергия».

Литература

1. V.I. Simagina, P.A. Storozhenko, O.V. Netskina, O.V. Komova, G.V. Odegova, Y.V. Larichev, A.V. Ishchenko, A.M. Ozerova, *Catal. Today* 2008, **138**, 253-259.
2. G.N. Glavee, K.J. Klabunde, C.M. Sorensen, G.C. Hadjipanayis, *Langmuir* 1992, **8**, 771.
3. O.V. Komova, V.I. Simagina, O.V. Netskina, D.G. Kellerman, A.V. Ishchenko, N.A. Rudina, *Catal. Today* 2008, **138**, 260.
4. V.I. Simagina, O.V. Komova, A.M. Ozerova, O.V. Netskina, G.V. Odegova, D.G. Kellerman, O.A. Bulavchenko, A.V. Ishchenko, *Appl. Catal., A* 2011, **394**, 86.
5. A.M. Ozerova, V.I. Simagina, O.V. Komova, O.V. Netskina, G.V. Odegova, O.A. Bulavchenko, N.A. Rudina, *J. Alloys Compd.* 2012, **513**, 266.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ 6-ГИДРОКСИКАПРОНОВОЙ КИСЛОТЫ ДО АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ

П. В. Бердникова, П. В. Оленева, З. П. Пай
E-mail: oleneva@catalysis.ru

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. академика Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия, 630090*

Адипиновая кислота - дикарбоновая кислота, которая широко используется в парфюмерной, пищевой, фармацевтической промышленности. Основное применение адипиновой кислоты – использование в качестве сырья для производства различных химических продуктов, таких как нейлон, уретан, пластификаторы и смазочные масла (см. Рисунок 1) [1].

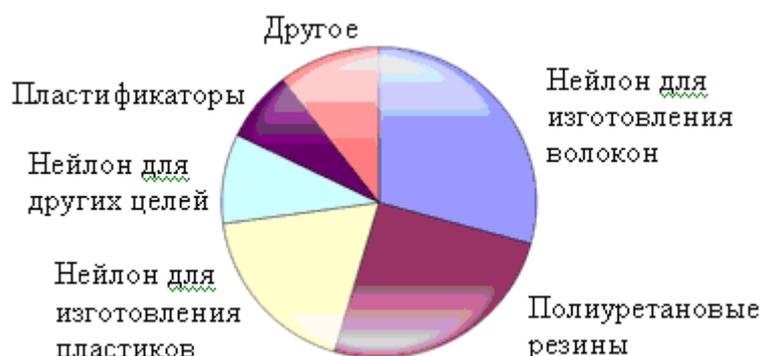


Рис. 1. Основные продукты, получаемые из адипиновой кислоты

Мировое производство и потребление адипиновой кислоты в 2010 году составляло свыше 2,2 млн. тонн, причем по сравнению с 2009 годом мировое потребление выросло на 12% [2].

Известны различные процессы получения адипиновой кислоты, предложенные для промышленного применения. Один из таких методов получения адипиновой кислоты основан на окислении смеси циклогексанола и циклогексанона кислородом воздуха при температуре 80-85 °С и давлении 0,8-1 МПа в присутствии катализатора - ацетата марганца. Выход адипиновой кислоты составляет 80% [3].

Наиболее распространенным процессом получения адипиновой кислоты является двухстадийный процесс, включающий первоначальное окисление циклогексана кислородом воздуха при 142-145 °С и 0,7 МПа до смеси циклогексанола и циклогексанона с последующим окислением 40-60%-ной HNO_3 при 55 °С (катализатор - NH_4VO_3) до адипиновой кислоты (см. Схему 1).

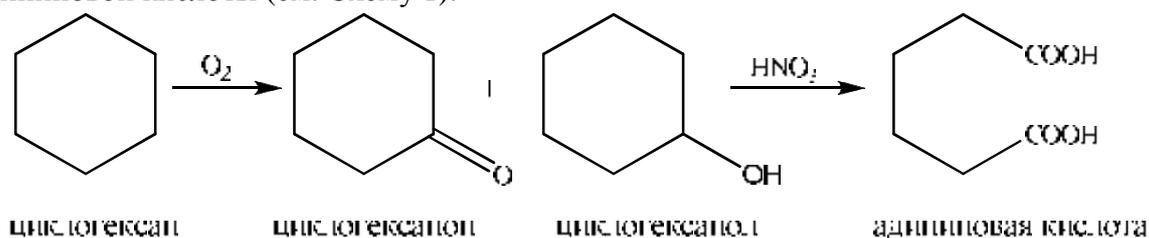


Схема 1

Выход адипиновой кислоты достигает 90-98%, но этот процесс обладает недостатком, связанным с образованием оксидов азота NO_x , которые оказывают негативное влияние на состояние окружающей среды. На первой стадии данного процесса, помимо целевых продуктов – циклогексанона и циклогексанола, образуются побочные продукты – гидроксикапроновая кислота и ϵ -капролактон с общим выходом до 30%.

Целью данной работы являлось исследование возможности повышения суммарного выхода адипиновой кислоты путем доокисления побочных продуктов.

В качестве окислителя использовали пероксид водорода – доступный и дешевый реагент. Реакции окисления водным раствором пероксида водорода (30-35%) протекают в мягких условиях, экологичны и экономичны.

Известно, что в водном растворе ϵ -капролактон (I) переходит в гидроксикапроновую кислоту (II) (см. Схему 2). Реакция окисления гидроксикапроновой кислоты в адипиновую кислоту (III) протекает в присутствии пероксополиоксокомплексов вольфрама, образующихся *in situ* в системе $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

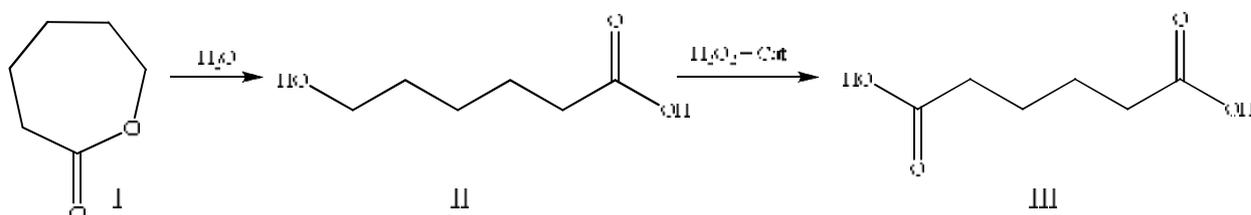


Схема 2

Реакцию осуществляли в термостатируемом встряхиваемом реакторе типа «каталитическая утка» при атмосферном давлении и температуре 70-97 °С. Идентификацию полученного вещества осуществляли с привлечением ИК-фурье-спектроскопии и элементного анализа. Установлено, что адипиновая кислота в ходе каталитического окисления гидроксикапроновой кислоты пероксидом водорода образуется с высоким выходом до 91%.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности данного подхода для повышения выхода целевого продукта – адипиновой кислоты в промышленном процессе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (проект № 12-03-00173-а); Отделения химии и наук о новых материалах РАН (проект № 5.7.3.).

Литература

1. D. D. Davis and D. R. Kemp. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Wiley, New York. 1991. Vol. 1. PP. 466-493.
2. World Petrochemical (WP) report on adipic acid. SRI Consulting, IHS Inc. Published January 2011.
3. A. Castellian, J.C.J Bart and S. Cavallaro. Industrial Production and Use of Adipic Acid. – Cat. Today. 1991. Vol. 9. P. 237-254.

ИССЛЕДОВАНИЕ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА БРУКХАРТА МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭПР

Петровский С.К., Крайкивский П.Б.

Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, ул. К.Маркса, 1

В середине 90х годов М.Брукхарт с сотрудниками разработал получившие значительную популярность на сегодняшний день каталитические системы поли- и олигомеризации этилена и альфа-олефинов, относящиеся к семейству т.н.постметаллоценовых катализаторов[1]. Общим для систем такого типа является использование исходных дигалогенидных комплексов никеля с α -дииминовыми лигандами с последующей их активацией алюминийалкильными соединениями (в оригинальных работах авторы отдают предпочтение метилалюмоксану (MAO)). Авторы в данных работах утверждают, что введение MAO необходимо для формирования каталитически активных катионных комплексов никеля (II). Однако, важно, что такие комплексы наблюдались методом ЯМР при -78°C и сами авторы отмечают, что при нагревании этих систем (имеющих темно-синюю окраску) до комнатной температуры окраска сменяется на фиолетовую. Такая окраска, как известно, не характерна для соединений Ni(II), что может свидетельствовать о преобладании в системе других форм никеля. В работе [2] из системы, содержащей бромид 1,4-бис(диизопропилфенил)-диаза-1,4-бутадиенникеля и три части AlEt₃, был выделен димер Ni(I) состава NiBr₂L₂(L=1,4-бис(диизопропилфенил)-диаза-1,4-бутадиен), структура которого была подтверждена методом рентгеноструктурного анализа, причем авторы указывают на отсутствие каталитической активности этого индивидуального комплекса в реакциях превращения олефинов.

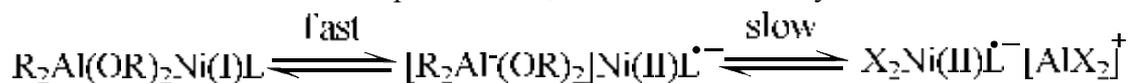
Стоит также отметить, что дииминовые лиганды являются редок-активными [3]. Т.е. они способны принимать один или даже два электрона с образованием анион-радикалов и дианионов соответственно. Тем не менее, в работах по катализаторам Брукхарта не приводится никаких данных о формировании частиц такого рода, хотя в качестве сокатализатора используется сильный восстановитель (MAO или MMAO).

Целью нашей работы выяснить, в какой степени окисления присутствует никель в реальной каталитической системе, а также изучить возможность формирования в системе потенциально реакционноспособных анион-радикальных частиц.

Нами была проведена серия экспериментов с использованием в качестве лиганда бис-(2,6-диизопропилфенил)-диазабутадиена (L), системы с которым, по данным литературы, проявляют активность в полимеризации этилена. В результате, было показано, что при введении 10-100ч МАО в раствор NiBr_2L в толуоле (проводились также опыты с приготовлением этого комплекса *in situ*, с соотношениями $\text{Ni:L} = 1$ и 2) наблюдается изменение окраски раствора на сине-фиолетовую и регистрируется сигнал ЭПР 3. ($g_{\parallel}=2.2143$, $g_{\perp}=2.0666$ – соответствует Ni(I) ; $g=2,0036$ – соответствует свободному радикалу) Данный сигнал стабилен в атмосфере аргона и тенденции по изменению соотношения интенсивностей сигналов от никеля и радикала в течение нескольких часов наблюдений замечено не было. При замене аргона на этилен, наблюдается его превращение, сопровождающееся некоторым разогревом смеси. При этом наблюдается значительное увеличение отношения интенсивностей сигналов в спектре (т.е. расхождение Ni(I) при неизменном, либо же даже несколько растущем количестве радикала).

При повторном выдерживании системы в аргоне в течение нескольких суток наблюдается обратный процесс восстановления сигнала Ni(I) .

Природа анион-радикальных частиц была нами исследована в нескольких модельных экспериментах. На основании этих исследований мы предполагаем, что в условиях катализа в системе имеет место равновесие, описываемое следующей схемой:



Таким образом, можно сделать вывод, что процесс полимеризации этилена протекает в присутствии в системе парамагнитных соединений никеля и анион-радикальных частиц, причем в ходе этого процесса наблюдается обратимое равновесие между ними.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (контракт № 14.740.11.0619 от 05 октября 2010 г.).

Литература

1. M. Brookhart; S. D. Ittel; L. K. Johnson // *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169-1203.
2. D. Meinhard, P. Reuter, B. Rieger // *Organometallics* **2007**, *26*, 751-754.
3. G. Vankoten, K. Vrieze // *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *21*, 151-239.

ПРИМЕНЕНИЕ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ ДЛЯ СИНТЕЗА ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Потемкин Д.И.^{а,б,с}, Снытников П.В.^{а,б,с}, Бадмаев С.Д.^{а,б,с}, Собянин В.А.^{а,б}, Семитут Е.Ю.^{а,б}, Плюснин П.Е.^{а,б}, Шубин Ю.В.^{а,б}, Филатов Е.Ю.^{а,б}, Задесенец А.В.^{а,б}

^аНовосибирский государственный университет, Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2, 630090

^бИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5, 630090

^вИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3, 630090

^сООО «УНИКАТ», Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5, 630090

Одним из перспективных путей модификации активности и селективности, улучшения стабильности и снижения стоимости традиционных нанесенных катализаторов, таких как Pt/Al₂O₃, Au/CeO₂, Rh/ZrO₂, и др., является использование нанесенных наночастиц сплавов металлов. Существующие методы приготовления либо недостаточно селективны к образованию нанесенных наночастиц сплавов, либо основаны на достаточно сложных процедурах, включая разложение кластерных соединений и приготовление коллоидных растворов. Эффективным и простым методом получения нанесенных наночастиц сплавов является разложение двойных комплексных солей непосредственно на поверхности носителя. Двойные комплексные соли (ДКС) переходных металлов – соединения, содержащие в своем составе комплексный катион одного металла и комплексный анион другого металла – имеют ряд преимуществ в качестве предшественников наночастиц сплавов металлов:

- § металлы-комплексообразователи в двойной комплексной соли «перемешаны» на молекулярном уровне, что позволяет получать при их разложении твердые растворы и интерметаллиды;
- § стехиометрия комплекса-предшественника задает состав образующейся полиметаллической фазы;
- § возможность регулирования фазового состава и морфологии наночастиц сплавов путем вариации условий разложения ДКС – температуры и атмосферы (окислительной, восстановительной или инертной).

В данной работе мы демонстрируем возможности предлагаемого подхода для получения биметаллических катализаторов с улучшенными свойствами для нескольких реакций.

Биметаллические катализаторы получали одностадийной (Pt-Co) или последовательной двухстадийной (Au-Cu и Rh-Co) пропиткой носителей (SiO₂, CeO₂, γ-Al₂O₃ и ZrO₂) водными растворами солей [Co(H₂O)₆][Pt(NO₂)₄], [Au(En)₂](NO₃)₃ и (NH₄)₂[Cu(Ox)₂]-2H₂O, [Co(NH₃)₆]Cl₃ и Na₃[Rh(NO₂)₆], соответственно. Все образцы были восстановлены в токе 5 % H₂ в Ar. Монометаллические катализаторы были получены по аналогичным методикам. Все катализаторы были исследованы комплексом физико-химических методов (РФА, ПЭМ ВР, РФЭС и др.) и испытаны в условиях реакции избирательного окисления СО (Au-Cu и Pt-Co) и паровой конверсии этанола (Rh-Co).

Стехиометрия полученных нанесенных Au-Cu, Pt-Co и Rh-Co наночастиц была задана составом ДКС [Au(En)₂]₂[Cu(Ox)₂]₃, [Co(NH₃)₆][Rh(NO₂)₆] и [Co(H₂O)₆][Pt(NO₂)₄], соответственно, образовавшихся внутри пор носителей. Образование наночастиц двойных комплексных солей на поверхности носителей подтверждается наличием соответствующих рефлексов на дифрактограммах невосстановленных образцов. Восстановле-

ние катализаторов приводит к образованию нанесенных частиц сплавов (рис. 1а, b, с, d).

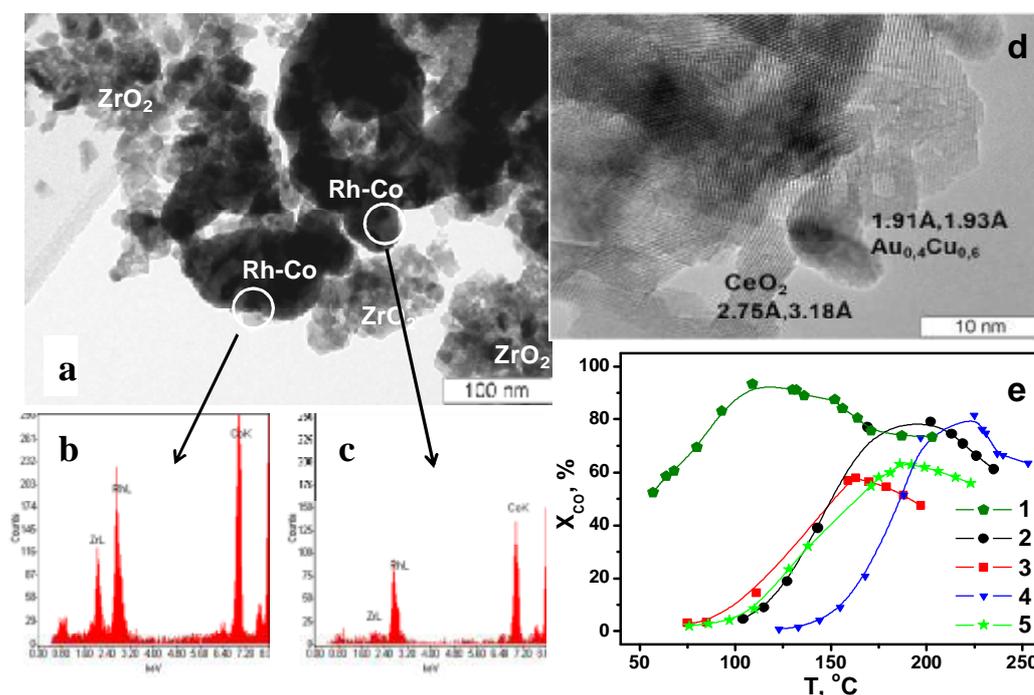


Рис. 1. а) Электронная микрофотография (ПЭМ) 1.6 мас.% Rh-Co/ZrO₂ катализатора; б), с) EDX спектры биметаллических Rh-Co наночастиц; d) Электронная микрофотография (ПЭМ) 5 мас.% Au-Cu/CeO₂ катализатора; е) Конверсия CO на 4 мас.% Pt-Co/Al₂O₃ (1), 5 мас.% Au-Cu/CeO₂ (2), 3.4 мас.% Au/CeO₂ (3), 1.6 мас.% Cu/CeO₂ (4) катализаторах и механической смеси 3.4 мас.% Au/CeO₂ и 1.6 мас.% Cu/CeO₂ (5). Состав смеси (об.%): 1.0 CO, 0.6 O₂, 10 H₂O, 20 CO₂, 60 H₂ and He-баланс. WHSV: 260 000 см³г⁻¹ч⁻¹.

5 мас.% Au-Cu/CeO₂ и 4 мас.% Pt-Co/Al₂O₃ катализаторы показали очень высокую активность и селективность в реакции избирательного окисления CO в присутствии водорода (рис 1е), обеспечивая высокую степень очистки от CO в значительно более широком температурном интервале, по сравнению с монометаллическими катализаторами.

Каталитические характеристики в реакции паровой конверсии этанола 1.6 мас.% Rh-Co/ZrO₂ и 2 мас.% Rh/ZrO₂ катализаторов были очень близки, в то время как содержание родия в биметаллическом образце было в два раза ниже.

Таким образом, использование двойных комплексных солей позволяет достаточно просто и селективно получать высокоактивные биметаллические катализаторы, в которых атомы различных металлов находятся в тесном контакте, обычно в виде наночастиц сплавов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГК № 11.519.11.3021, выполняемого в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы”.

ПРИМЕНЕНИЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В РЕАКЦИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ C-HAL СВЯЗЕЙ

Приходько С.А.^а, Адонин Н.Ю.^а, Пармон В.Н.^а

^а *Институт Катализа им. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр-т Лаврентьева 5
e-mail: spri@catalysis.ru*

Ионные жидкости, органические соли с низкими температурами плавления, представляют большой интерес для использования в качестве среды для проведения каталитических реакций, поскольку обладают рядом полезных свойств, таких как высокая химическая и термическая стабильность, хорошая растворяющая способность по отношению к органическим, неорганическим и металлокомплексным соединениям, и др. В связи с этим, каталитические реакции с использованием ионных жидкостей в настоящее время активно исследуются [1, 2].

Ранее нами было показано, что проведение реакций каталитического гидродефторирования в среде бутилметилимидазолий бромид (BMIMBr) приводит к значительному увеличению скорости реакции по сравнению с таковой в обычных апротонных диполярных растворителях (таких как ДМФА). При этом в ряде случаев реакция в ионной жидкости протекает с сохранением высокой селективности процесса [3].

В настоящей работе мы установили, что взаимодействие ионных жидкостей с соединениями переходных металлов позволяет генерировать металлокомплексы *in situ*. Полученные комплексы переходных металлов проявляют высокую каталитическую активность в реакциях активации C–Hal связей в полифторароматических соединениях, в частности – в реакциях образования C–C и C–N связей (Рис. 1).

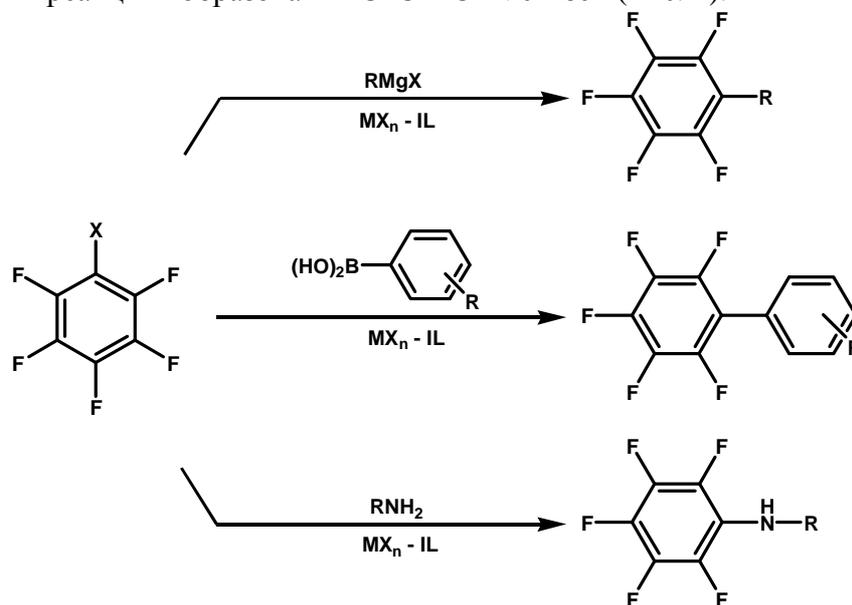


Рис. 1. Реакции каталитической активации C–Hal связи. MX_n – соединения переходных металлов; IL – ионные жидкости на основе солей имидазолия

В ходе работы были изучены каталитические свойства металлокомплексов в зависимости от природы переходного металла и ионной жидкости. Было установлено, что ионная жидкость может служить как средой для проведения реакции, так и использоваться лишь в качестве лиганда для синтеза каталитически активной частицы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Сибирского отделения Российской академии наук (проект V.36.3.1.).

Литература

1. Welton, T., *Chem. Rev.* 1999, **99**, 2071.
2. Hallett, J. P.; Welton, T., *Chem. Rev.* 2011, **111**, 3508.
3. Prikhod'ko, S. A.; Adonin, N. Y.; Parmon, V. N., *Tetrahedron Lett* 2010, **51**, 2265.

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА (2-D) ОКСИДНЫХ СТРУКТУР МЕДИ И ИХ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ В DeNO_x

*Сальников А.В.**, Яблокова А.Г., Васенин Н.Т., Литвак Г.С., Яшник С.А., Ануфриенко В.Ф., член-корр. Исмагилов З.Р.

**anvas@list.ru*

Институт катализа СО РАН, г.Новосибирск, Россия

Среди модифицированных катионами переходных металлов цеолитов, большой интерес представляют медь-замещенные цеолиты ZSM-5, что обусловлено их высокой реакционной способностью в прямом разложении NO и N₂O [1,2], селективном восстановлении NO_x углеводородами в присутствии кислорода [3-5], разложении N₂O инициируемом незначительными количествами NO [6], и других. Хотя в литературе не существует единого мнения о природе активных центров Cu-ZSM-5 в процессах DeNO_x, однако для перечисленных реакций достоверно установлена нелинейная зависимость между каталитической активностью Cu-ZSM-5 и содержанием меди [4-6].

Традиционно для приготовления медь-содержащих ZSM-5 используют метод ионного обмена H-, NH₄- или Na-форм цеолита с соединениями меди в растворе [1-5] или твердой фазе [7]. В ионо-обменных образцах содержание меди, как правило, ограничивается 100%-м уровнем обмена (Cu/Al<0.5) [3-5], а преобладающим электронным состоянием меди являются изолированные ионы, стабилизированные в обменных позициях цеолита [5,7]. Протекание гидролиза, свойственное большинству солей меди в водных средах с pH~3-9, приводит к нарушению закономерностей ионного обмена и формированию структур меди с внекаркасным кислородом [5,7]. Поскольку предполагается большая реакционная способность низкоразмерных структур меди с внекаркасным кислородом по сравнению с изолированными ионами, то большое внимание исследователей уделяется способам синтеза медь-содержащих цеолитов, обеспечивающим преимущественную стабилизацию таких структур меди [8].

В данной работе изучено влияние соотношения OH/Cu (варьируемого в пределах 0-30) на стадии принудительного гидролиза после введения меди методом капиллярной пропитки (1 мас.%) на электронное состояние меди и окислительно-восстановительные свойства оксидных структур меди, стабилизированных в высококремнистом цеолите ZSM-5, и реакционную способность медь-модифицированных цеолитов в реакциях удаления оксидов азота (N₂O, NO). Проведено сопоставление со свойствами медь-замещенных цеолитов с близким содержанием меди, полученных методом ионного обмена с водным (pH~6) и водно-аммиачным (pH~10) раствором хлорида меди [5].

Методами ЭПР и ЭСДО спектроскопии в воздушно-сухих Cu/ZSM-5, полученных при варьировании OH/Cu в интервале 1-30, обнаружены два состояния меди: изолированные ионы Cu²⁺ с тетрагонально-искаженной октаэдрической координацией и слабые магнитные ассоциаты. С ростом соотношения OH/Cu от 0 до 6-10 наблюдается изменение лигандного окружения в координационной сфере ионов Cu²⁺ с H₂O ($g_{||} = 2.38$, $A_{||} = 138$ Гс, $g_{\perp} = 2.08$, d-d переход 12000-12500 см⁻¹) на NH₃ ($g_{||} = 2.23-2.25$, $A_{||} = 165-185$ Гс, $g_{\perp} = 2.06$, d-d переход 14500-15500 см⁻¹), а также увеличение концентрации изолированных ионов Cu²⁺. Термообработка Cu-ZSM-5 приводит к постепенному удалению аммиака из координационной сферы ионов меди, в результате чего прокаленный при 500°C образец содержит изолированные ионы Cu²⁺ в окружении кислород-содержащих лигандов. Слабые магнитные ассоциаты, характеризующиеся в воздушно-сухих образцах симметричным сигналом ЭПР с $g_o = 2.11-2.15$ и ППЗ L→M 37500-38300 см⁻¹, превращаются в ходе прокаливания в оксидные кластеры ионов Cu²⁺ разной мерности: (1-D) в каналах и (2-

D) на поверхности. Это превращение наблюдается по исчезновению симметричного сигнала в спектрах ЭПР и появлению ППЗ L→M в области 27700-28000 см⁻¹ ЭСДО.

Независимо от соотношения OH/Cu, прокаленные образцы Cu-ZSM-5 характеризуются тремя пиками поглощения водорода с максимумами при 230, 435-450 и 545-600°C (рис.1). В низкотемпературной области происходит восстановление изолированных ионов Cu²⁺ до Cu⁺ и одностадийное восстановление (1-D), (2-D) оксидных структур меди [5], в высокотемпературной области восстанавливаются оксидные кластеры и частицы CuO в каналах цеолита и его мезопорах. Количество водорода, поглощенного в ходе ТПВ экспериментов, несколько возрастает с увеличением OH/Cu. Величина H₂/Cu ниже 1, характерная для образцов с OH/Cu=0 (H₂/Cu=0.7) и OH/Cu=10-30 (H₂/Cu=0.85-0.9), может указывать на ингибирование восстановления Cu²⁺ в присутствии аниона Cl⁻ и частичное восстановление Cu²⁺ до Cu⁺ в ходе окислительной обработки. Отметим, что ионо-обменный образец восстанавливается при температурах до 400°C (рис.1, кр.4).

Изучение активности Cu-ZSM-5 показало, что в реакции деструкции N₂O большей активностью обладают образцы, полученные ионным обменом из водно-аммиачных растворов, в то время как образцы, полученные ионным обменом из водных растворов хлорида меди или капиллярной пропиткой с последующим принудительным гидролизом, имеют достаточно низкую активность, практически не зависящую от соотношения OH/Cu (Рис.2). Аналогичные закономерности наблюдались для СКВ NO пропаном.

На основании полученных данных был сделан вывод, что активными центрами в разложении N₂O и являются (1-D) и (2-D) оксидные структуры меди, локализованные в каналах цеолита. Катионы меди в этих структурах способны восстанавливаться в условиях реакции до одновалентного состояния в результате рекомбинационной десорбции внекаркасного мостикового кислорода. Принудительный гидролиз после стадии пропитки приводит к агломерированию оксидных частиц меди, преимущественно на входе в каналы цеолита и в мезопорах, имеющих меньшую активность в DeNO_x.

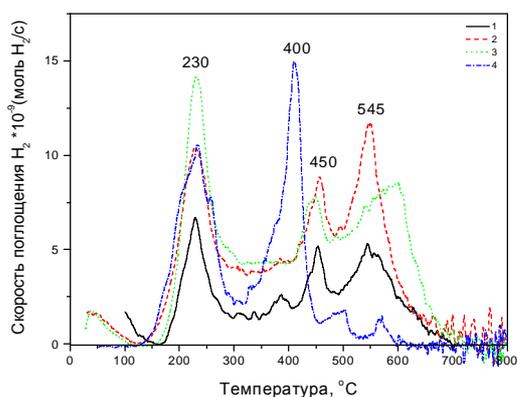


Рис. 1. ТПВ Cu-ZSM-5, полученных пропиткой с последующим гидролизом при OH/Cu=0 (кр.1), 3 (кр.2) и 6 (кр.3) и ионным обменом при pH=10 (кр.4)

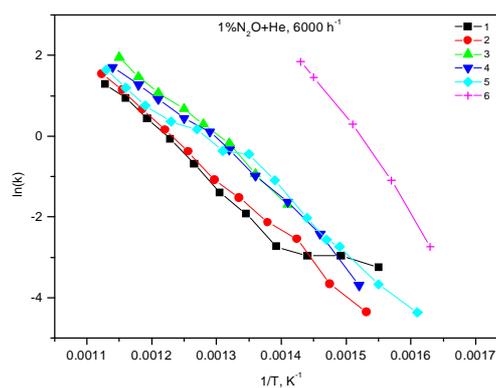


Рис. 2. Константа скорости превращения N₂O на Cu-ZSM-5, полученных пропиткой с последующим гидролизом при OH/Cu=3 (кр.1), 6 (кр.2), 10 (кр.3), 30 (кр.4) и ионным обменом при pH=4 (кр.5), 10 (кр.6)

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (проект 24-41).

Литература

1. Iwamoto M., Yahiro H., Mine Y., Kagawa S. *Chem. Lett.*- 1989.- N 2.- P.213-216.
2. Dandekar A., Vannice M.A. *Appl. Catal. B: Environ.* 22 (1999) 179–200
3. Held W., König A., Richter T., Puppe L. *SAE Technical Paper Series.*- 900496.- 1990.- P.13-18.
4. Iwamoto M., Hamada H. *Catal. Today.*- 1991.- V.10.- P.57-71.
5. Yashnik S.A., Ismagilov Z.R., Anufrienko V.F. *Catal. Today*, 2005, V.110, P.310-322
6. Smeets P.J., Groothaert M.H., Teeffelen R.M., Leeman H., Hensen E.J.M., Schoonheydt R.A. *J. Catal.* 245 (2007) 358–368.
7. Kucherov A.V., Slinkin A.A. *Zeolites*, 1986, V.6, P.175-180.
8. Krivoruchko O.P., Larina T.V., Shutilov R.A., Gavrilov V.Yu., Yashnik S.A., Sazonov V.A., Molina I.Yu., Ismagilov Z.R. *Appl. Catal. B: Environ.* 103 (2011) 1–10

РАЗРАБОТКА ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА ФЕНТОНА НА ОСНОВЕ ИЕРАРХИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТОВ

Сашкина К. А.^а, Пархомчук Е.В.^б, Рудина Н.А.^б, Пармон В.Н.^б

^а*Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090.*

^б*Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН,
пр. Ак. Лаврентьева 5, Новосибирск 630090.
sashkina_kseniya@mail.ru*

Химическая и фармацевтическая промышленности ежегодно выпускают сотни тысяч новых наименований химикатов, многие из которых ранее были неизвестны в природе. В последние двадцать лет в грунтовой воде, открытых водоемах и питьевой воде детектируют большое разнообразие токсичных и фармакологически активных веществ, которые неблагоприятно воздействуют на окружающую среду и здоровье людей даже в малых количествах, однако их содержание превышает безопасную для живых организмов концентрацию в тысячи раз [1,2]. Особенность загрязнения воды органическими, в большинстве случаев высокомолекулярными, веществами состоит в том, что их предельно-допустимые концентрации очень малы – от нг/л до мкг/л, и современные очистные сооружения не позволяют очищать воду до таких низких концентраций. В связи с этим во всех развитых странах ужесточают экологические стандарты и нормы на содержание вредных и токсичных компонентов в сбросах промышленных предприятий в окружающую среду.

Для обезвреживания органических загрязнителей воды в низких концентрациях привлекают внимание реакции окисления пероксидом водорода, поскольку они сочетают в себе большую окислительную способность и достаточную безопасность для окружающей среды. Гомогенная система Фентона, представляющая собой раствор соли железа и пероксида водорода, достаточно активна в окислительных реакциях, однако ее применение ограничено узким диапазоном рабочих рН и образованием шламового железа. Существуют гетерогенные катализаторы, по механизму действия аналогичные гомогенной системе Фентона, — это различные соединения железа в составе пористых носителей, среди которых наиболее перспективными являются железосодержащие цеолиты. В Институте Катализа СО РАН разработан эффективный катализатор пероксидного окисления низкомолекулярных органических загрязнителей воды на основе цеолита FeZSM-5 [3]. Однако данный катализатор показал низкую активность в полном окислении высокомолекулярных органических молекул, возможно, из-за низкой величины внешней поверхности катализатора, которая составляет не более 10% от величины удельной поверхности цеолита.

Целью данной работы является создание универсального гетерогенного катализатора Фентона на основе иерархического цеолита FeZSM-5, активного в реакции полного окисления как низко-, так и высокомолекулярных органических соединений. Иерархический цеолит имеет развитую пористую структуру в диапазоне не только микропор (<2 нм), но также мезо- (2-50 нм) и макропор (>50 нм). Для получения цеолита с мультимодальной пористостью использовали темплатный метод синтеза, основанный на применении структурообразующей матрицы с частицами заданного размера во время гидротермального синтеза, с ее последующим удалением посредством выжигания.

В работе определены оптимальные условия приготовления хорошо окристаллизованного Fe-содержащего цеолита ZSM-5 с размером частиц 1,5 мкм. Изучены адсорбционные свойства полученного катализатора по отношению к модельным загрязнителям: в качестве низкомолекулярного вещества использовали фенол, в качестве высоко-

молекулярного – лигнин. Проведено сравнение гетерогенной и гомогенной систем Фентона в полном окислении фенола. Максимальная степень минерализации фенола при концентрации пероксида водорода 1 М не превышает 70% в гомогенной системе Фентона и составляет 95% в системе FeZSM-5/H₂O₂. Однако при окислении лигнина в системе FeZSM-5/H₂O₂ степень минерализации не превышает 50%.

Для увеличения внешней поверхности катализатора в работе разрабатывается темплатный метод синтеза железосодержащего цеолита с иерархической системой микро/макропор в диапазоне 0,51 – 0,56 нм/100 – 800 нм. Для создания макропор синтезировали темплат из плотноупакованных монодисперсных полистирольных сфер (ПС), имеющих размер в диапазоне 250-1100 нм (рис.1,слева). Получена зависимость размера ПС от температуры полимеризации стирола. Разработан метод синтеза иерархического цеолита ZSM-5 с применением ПС темплата (рис.1, справа) [4].

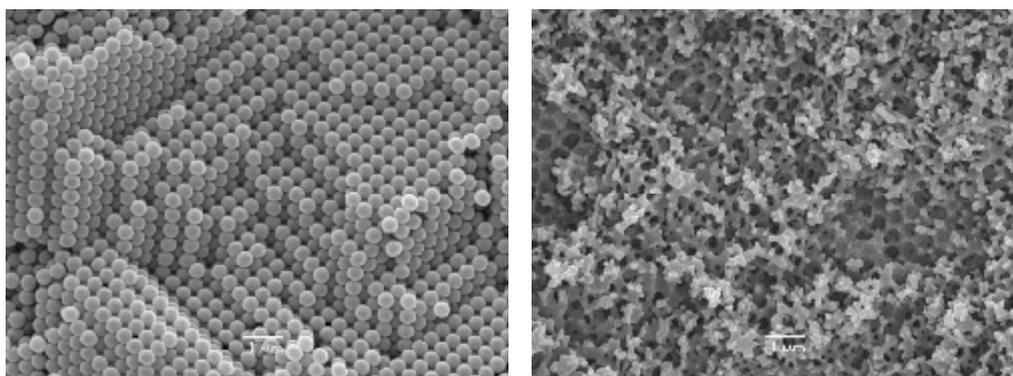


Рис. 1. Снимки СЭМ темплата из полистирольных сфер и Fe-содержащего цеолита ZSM-5, полученного темплатным методом.

По данным низкотемпературной адсорбции азота иерархические цеолиты, полученные темплатным методом, обладают высокой удельной поверхностью (605-612 м²/г), большой величиной внешней поверхности (328-462 м²/г) и высокой пористостью (0,59-0,75 см³/г) по сравнению с образцами, полученными в отсутствие ПС темплата. Существенно, что величина внешней поверхности полученных иерархических цеолитов составляет 50-70% от удельной поверхности образца.

Впервые получен иерархический Fe-содержащий цеолит ZSM-5, имеющий высокую удельную поверхность (436-548 м²/г) с преимущественной долей внешней поверхности (410-442 м²/г) и большим объемом пор (0,52-0,68 см³/г). Получены предварительные результаты по каталитической активности иерархического цеолита FeZSM-5.

Литература

1. Murray, S. M. Thomas, A. A. Bodour, *Environmental Pollution* 2010, **158**, 3462–3471.
2. M. H. Plumlee, M. Lopez-Mesas, A. Heidlberger, K. P. Ishida, M. Reinhard, *Water research* 2008, **42**, 347–355.
3. E.V. Kuznetsova, E.N. Savinov, L.A. Vostrikova, V.N. Parmon, *Applied Catalysis B, Environmental* 2004, **51/3**, 165–170.
4. Е.В. Пархомчук, К.А. Сашкина, Н.А. Рудина, А.Г. Окунев, В.Н. Пармон, *Альтернативная энергетика и экология* 2011, **10**, 102, 35–39.

АКТИВНЫЙ КИСЛОРОД НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА МЕДИ(II) В РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО.

Свинцицкий Д.А.^{1,2}, Стадниченко А.И.^{1,2}, Чупахин А.П.¹, Славинская Е.М.², Стонкус О.А.², Боронин А.И.^{1,2}

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

²Институт катализа им. Г.К. Борескова, Россия, Новосибирск, пр. Лаврентьева 5, 630090

На сегодняшний день окисленные медные наночастицы в силу своих уникальных свойств представляют собой важный объект научного исследования для таких прикладных областей как экология атмосферы, газовая сенсорика, электроника (литий-ионные батареи), оптика (фотогальванические устройства), материаловедение (высокотемпературные сверхпроводники) и т.д. Наноразмерный эффект оксида меди является особенно важным для гетерогенного катализа, поскольку обуславливает появление или усиление каталитических свойств в ряде важных реакций, таких как – паровая конверсия метанола, восстановление NO, окисление СО, реакция PROX и др. Использование наночастиц CuO позволяет значительно понизить температуру ряда катализируемых реакций (разложение перхлората аммония, окисление метанола), в том числе и при окислении СО. Низкотемпературная реакция окисления СО на частицах оксида меди является исключительно важной для таких прикладных областей как дожигание автомобильных выхлопов и PROX процесс. Однако, конкретная природа размерного эффекта CuO до сих пор не выяснена несмотря на активное обсуждение данного эффекта в литературе [1,2]. Одним из факторов, определяющих каталитические свойства наночастиц CuO в окислительных процессах, является возможность стабилизации на их поверхности слабосвязанных состояний кислорода, что связано с особенностями электронной структуры поверхности, которая может значительно отличаться для массивных и наноразмерных частиц.

В данной работе были изучены высокодисперсные порошки оксидов меди, приготовленные методом осаждения из растворов солей меди (II). Для исследования был применен комплекс физико-химических методов, включающий рентгенофазовый анализ (РФА), просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), температурно-программируемую реакцию СО+О₂ (ТПР-СО+О₂), фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), термодесорбцию (ТПД) и термогравиметрию (ТГА). Для определения содержания меди в образцах было использовано комплексометрическое титрование. В качестве образцов сравнения в работе использовались оксид меди (II) ОСЧ Уральского завода химреактивов и образец, полученный спеканием исходных наночастиц при 850°C на воздухе.

С помощью методов РФА и ПЭМ было показано, что все приготовленные образцы оксидов меди представляли собой хорошо окристаллизованные частицы CuO пластинчатой морфологии с варьируемыми от условий приготовления размерами. В зависимости от типа используемого предшественника, растворителя и концентрации раствора медной соли ширина и длина пластин CuO варьировались в диапазоне от 15 до 120 нм и от 100 до 1500 нм, соответственно. Массивные образцы сравнения представляли собой крупные монолитные частицы неопределенной формы с узкими рентгеновскими пиками от фазы оксида меди(II).

Изучение каталитических свойств дисперсных образцов методом ТПР-СО+О₂ показало, что несмотря на наблюдаемые различия в линейных размерах частиц, все они обладают низкотемпературной активностью в реакции окисления СО с близкими значениями температур 10% (от 65 до 88°C) и 50% (от 103 до 120°C) конверсии СО. В то

же время массивные образцы не обладали какой-либо активностью в окислении СО вплоть до 150 °С.

Массовое содержание меди в наноразмерных образцах (~75%) по результатам комплексометрического титрования оказалось существенно ниже в сравнении с массивными оксидами меди(II) (~78-80%), указывая на большое количество сорбированных примесей на их поверхности. Совместное применение методов ТГА и ТПД позволило установить, что при прогреве образцов в гелии до 400 °С с поверхности наноразмерных порошков теряется от 2 до 4% общей массы образца в форме H₂O, CO₂, а также небольших количеств O₂, в то время как почти никаких массовых потерь для массивных образцов не наблюдалось вплоть до 960 °С. Количественные оценки показали, что различия в числе сорбированных форм для массивных и дисперсных образцов настолько велики, что не могут быть объяснены в рамках только разной удельной поверхности. Различная сорбционной ёмкость на единицу поверхности массивных и наноразмерных частиц CuO также подтверждает различия в электронной структуре поверхности данных образцов, а следовательно, и в их свойствах. Следует отметить, что предварительное удаление адсорбированных форм H₂O, CO₂ прогревом образцов до 400 °С не приводило к исчезновению низкотемпературной активности наночастиц CuO.

Используя фотоэлектронный спектрометр VG ESCALAB HP, были промоделированы эксперименты с удалением сорбированных форм с поверхности дисперсного и массивного оксидов меди (II) прогревом в кислороде при 300 °С непосредственно в камере предварительной подготовки. Анализ фотоэлектронных спектров показал, что на поверхности наночастиц CuO помимо формы кислорода, соответствующей кристаллической решётке оксида меди(II) ($E_{св.}=529.5$ эВ), присутствовало дополнительное состояние кислорода с $E_{св.}=531.3$ эВ, в то время как на поверхности массивных частиц наблюдали только решеточную форму кислорода. Состояние кислорода с близким значением энергии связи ранее было обнаружено на поверхности наноструктурированного CuO и характеризовалось высокой реакционной способностью ($\sim 5 \cdot 10^{-5}$) по отношению к СО уже при температуре 80 °С [3].

Таким образом, в работе обнаружено значительное различие в каталитической активности наноразмерных и массивных образцов CuO, которое может быть объяснено стабилизацией дополнительного состояния кислорода на поверхности наноразмерного CuO, ранее обнаруженного в модельных экспериментах [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант №10-03-00843-а), а также Министерства образования и науки Российской Федерации (контракт №14.740.11.0419).

Литература

1. J. Pike, S.-W. Chan, X. Wang, J. Hanson, F. Zhang, Appl. Catal., A 2006, **303**, 273.
2. X. Zhang, D. Zhang, X. Ni, J. Song, H. Zheng, J. Nanopart. Res. 2008, **10**, 839–844
3. D. A. Svintsitskiy, A. I. Stadnichenko, D.V. Demidov, S.V. Koscheev, A.I. Boronin, Appl. Surf. Sci. 2011, **257**, 8542.

КИНЕТИКА И АВТОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ РОСТА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛАХ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ ПАВ

Сергиевская А.П.
sergievskaya@niic.nsc.ru

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

Наночастицы золота и серебра востребованы при создании новых материалов и устройств для оптоэлектроники, катализа и биомедицины. Для практического применения необходимы частицы со стабильными свойствами, определенного состава, размера, формы и дисперсности, т.е. с параметрами, которые определяются при синтезе наночастиц. Поскольку формирование частиц – это всегда кинетический процесс, чувствительный к условиям проведения, то данные о кинетике и механизме образования необходимы для контролируемого роста частиц с заданными свойствами.

Целью работы являлось изучение кинетики роста наночастиц золота и серебра при восстановлении HAuCl_4 и AgNO_3 гидразином в дисперсной водной фазе (ДВФ), инкапсулированной в полярные полости обратных мицелл оксиэтилированных ПАВ (дисперсионная среда – *n*-декан). Для растворов частиц золота и серебра на длине волны максимума полосы поверхностного плазмонного резонанса выполняется закон Бера, поэтому для исследования формирования частиц был выбран спектрофотометрический метод.

Кинетика роста описывается в рамках автокаталитической модели. Скорость процесса лимитируется восстановлением металла, которое происходит по двум маршрутам: в ДВФ и автокаталитическому на поверхности растущих частиц. На основании концентрационных зависимостей эффективных констант скорости предложены стехиометрические механизмы роста частиц, которые включают восстановление $\text{M}^{z+}(\text{Au}^{3+}$ и $\text{Ag}^+) \rightarrow \text{M}^0$ через образование и редокс-распад промежуточных комплексов с гидразином ($\text{Au}(\text{N}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3$, $\text{Au}(\text{N}_2\text{H}_4)\text{Cl}$, $\text{Ag}(\text{N}_2\text{H}_4)\text{NO}_3$), медленное формирование зародышей $n\text{M}^0 \rightarrow (\text{M}^0)_n$ и их быстрый рост $(\text{M}^0)_n + \text{M}^0 \rightarrow (\text{M}^0)_{n+1}$.

Зависимости наблюдаемых констант скорости от температуры отвечают закону Аррениуса. Эффективные энергии активации для маршрутов в ДВФ (E_1) и на поверхности растущих частиц (E_2) близки между собой и находятся на уровне, характерном для химических процессов в случаях серебра ($E_1 = 38 \pm 3$ кДж/моль, $E_2 = 36 \pm 3$ кДж/моль) и золота ($E_1 = 166 \pm 35$ кДж/моль, $E_2 = 153 \pm 18$ кДж/моль).

Наблюдаемые константы скорости процесса возрастают при увеличении размера водного ядра мицеллы, который регулируется за счет варьирования солубилизационной емкости и концентрации ПАВ в мицеллярном растворе, и обусловлены эффектом среды вследствие изменения свойств воды как растворителя в составе ДВФ.

Наблюдаемые константы скорости образования частиц серебра увеличиваются с ростом ионной силы ДВФ при заданном фоновом электролите. При фиксированной ионной силе константа скорости маршрута в ДВФ возрастает в ряду электролитов $\text{NaNO}_3 < \text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{CH}_3\text{COONa} < \text{NH}_2\text{SO}_3\text{H} < \text{LiClO}_4$, а автокаталитического – остается практически постоянной величиной. Конкурентное комплексообразование с аммиаком $\text{Ag}(\text{NH}_3)_i^+$ ($i=0 \rightarrow 2$) приводит к уменьшению констант скорости для обоих маршрутов.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РЕАКЦИИ НА ОБРАЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ СУБОКИСЛИТЕЛЬНОГО ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПИРОЛИЗА МЕТАНА НА ФЕХРАЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ.

Сигаева С. С., Слелтерев А.А., Цырульников П. Г.

ФГБУН Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,

г.Омск, ул. Нефтезаводская, 54

s_in_cube@mail.ru

Высокотемпературный (> 1000°C) пиролиз метана (природного газа) как такового или с добавлением кислорода широко используется для получения ацетилена [1, 2]. Нами разработана методика, в соответствии с которой холодный метан подается непосредственно на катализатор, представляющий собой разогреваемую электрическим током спираль из термообработанной фехральной проволоки [3].

Было исследовано влияние соотношения метан/кислород (метан : кислород = 1:0, 15:1 и 9:1), скорости потока (60, 80, 100, 150 мл/мин), толщины проволоки и направления потока по отношению к спирали на конверсию метана и селективность по C₂-продуктам. Кроме того, было установлено, что на селективность по C₂-продуктам оказывают влияние физические характеристики газовой фазы, определяемые, главным образом, инертным газом - разбавителем. Влияние скорости потока и концентрации метана исследовали в проточном и проточно-циркуляционном режиме проведения эксперимента.

Показано, что процесс превращения метана в проточной установке в отсутствие кислорода протекает в двух температурных областях:

- при 600-950°C с преимущественным образованием этана и этилена;
- > 950°C с уменьшением образования этана и этилена и с увеличением селективности по ацетилену с ростом температуры.

Температура перехода от одной области к другой (около 950-1000°C) характеризуется максимальным отложением на катализаторе углерода и продуктов уплотнения.

Показано, что процесс превращения метана в присутствии кислорода также протекает в двух температурных областях, но характеризуется их смещением в сторону более высоких температур. Для соотношения 15/1 первая область заканчивается при 1050°C, а для соотношения 9/1 - при 1100°C. В случае окислительного пиролиза переход между температурными областями также характеризуется максимальным образованием углерода и продуктов уплотнения, и, кроме того, максимальной селективностью по CO.

Показано значительное влияние условий протекания процесса: соотношение метан/кислород, теплопроводности газа-разбавителя, концентрации метана в газовой смеси и скорости и направления (по отношению к спирали) ее подачи на выход и селективность по ацетилену.

С уменьшением объемной скорости газовой смеси (с увеличением времени контакта) в проточном режиме проведения реакции экспериментальная кривая зависимости степени превращения от температуры проходит выше, причём область перегиба, связанная с отложением углерода на катализаторе, смещается в область более низких температур.

Проточно-циркуляционный режим не изменяет принципиально ход зависимости степени превращения метана от температуры, но на селективности по продуктам, особенно в низкотемпературной зоне, влияет существенно. Увеличение скорости подачи газовой смеси на катализатор при сохранении скорости циркуляции газа (680 л/час)

приводит к значительному снижению конверсии метана во всем исследуемом интервале температур. При этом перегиб кривой $X(T)$ не смещается в сторону более высоких температур с увеличением скорости потока в отличие от проточной установки. Но перегиб на кривой конверсии метана (уменьшение температурного интервала области перегиба) становится менее выраженным с увеличением скорости потока. Кроме того, с увеличением скорости подачи газовой смеси происходит значительное увеличение селективности по всем C_2 -продуктам реакции. Увеличение концентрации метана в исходной реакционной смеси приводит к увеличению конверсии метана в области высоких температур. Увеличение концентрации метана в исходной реакционной смеси приводит к незначительному смещению максимумов селективностей по этану и этилену в область более низких температур и значительно увеличивает селективность по ацетилену в области высоких температур. Такая зависимость сильно отличается от полученной в проточной установке.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 11-03-00225-а

Список литературы:

1. Миллер С. А. Ацетилен и его свойства, получение и применение. М.: Химия, 1969;
2. Евланов С. Ф., Лавров Н. В. Научные основы каталитической конверсии углеводородов. - М., 1977, 232с.
3. С.С.Сигаева, П.Г.Цырульников, Д.А.Шляпин, Т.С.Дорофеева, Н.Н.Войтенко, В.И.Вершинин, Н.А.Давлеткильдеев, Г.Б.Кузнецов, С.Л.Канашенко// Пиролиз метана на катализаторе Ni / фехраль. 1. Подготовка носителя и приготовление катализатора// Журнал прикладной химии, 2009, т.82, №2, с. 313 - 316

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКСИДОВ ЦЕРИЯ И ЦИРКОНИЯ В РЕАКЦИИ КЕТОНИЗАЦИИ ВАЛЕРИАНОВОЙ КИСЛОТЫ

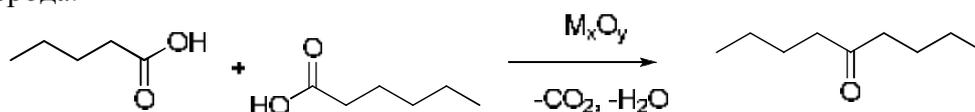
Ю.А. Зайцева, М.Н. Симонов, А.А. Шутилов, Г.А. Зенковец, И.Л. Симакова

а63090, Россия, Новосибирск, пр-кт Лаврентьева, 5, Институт катализа СО РАН

Широкое применение тепловых двигателей, использующих нефтепродукты, привело к повышенному загрязнению воздуха, почвы и водоемов. Вредные вещества, попадающие в воздух при хранении и использовании нефтяных топлив, способствуют нарушению газообмена в организме, появлению кислородного голодания и возникновению нарушения функционирования всех систем организма; обладают канцерогенными, тератогенными, мутагенными свойствами. Одним из наиболее интересных направлений, развиваемых в целях охраны окружающей среды, является более широкое использование биотоплива вместо нефтепродуктов для минимизации отрицательного влияния вредных выбросов отработанных газов дизельных двигателей на здоровье населения и окружающую среду. Весьма перспективным сырьем для производства топлива является

растительная биомасса, которая является постоянно возобновляемым источником органического сырья [1-3].

Карбоновые кислоты представляют собой важный класс производных биомассы, так как могут быть использованы в качестве базовых соединений для производства топлива и ценных химических соединений в промышленных масштабах. Реакция каталитической кетонизации карбоновых кислот с последующим гидрированием образующегося кетона в алкан представляет собой один из перспективных методов получения парафинов – компонента моторных топлив. Вместе с тем кетоны широко используются в промышленности как индивидуальные соединения, а также для последующих превращений в ценные химические вещества. Реакция кетонизации является экологически безопасной, так как в ходе нее две молекулы карбоновой кислоты превращаются в кетон, при этом на одну молекулу кетона выделяется по одной молекуле воды и диоксида углерода:



Согласно литературным данным активные катализаторы обычно представляют собой оксиды кислотной и основной природы.

Целью данной работы является исследование активности оксидных катализаторов в реакции кетонизации модельного соединения - валериановой кислоты – с образованием 5-нонанона. Для проведения исследования проведен скрининг в реакции кетонизации валериановой кислоты ряда оксидных катализаторов на основе CeO_2 и ZrO_2 . Исследована их каталитическая активность в зависимости от природы и концентрации активной фазы, а также от температуры реакции и скорости подачи реагента. Реакцию проводили в парофазном режиме в стеклянном U-образном проточном реакторе, обогреваемом печью с контролируемым обогревом, в диапазоне температур от 308°C до 405°C при атмосферном давлении водорода. Анализ компонентов реакционной смеси осуществляли методом ГЖХ на хроматографе «Хромос ГХ-1000» с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой Stabilwax-DA (50 м/0,32 мм/ 0,5 мкм) (США).

В ходе тестирования синтезированных оксидных катализаторов показано, что образование кетона происходит с высоким выходом, причем установлено, что наиболее активным катализатором является $10\% \text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ с выходом целевого продукта, 5-нонанона, 89,9%. С увеличением температуры реакции от 308 до 405°C (рисунок 1) конверсия валериановой кислоты увеличивается, а селективность по 5-нонанону уменьшается. Известно, что при модифицировании оксида циркония 0-20% содержанием оксида церия, концентрация и сила как основных (O^{2-} , OH^-), так и кислотных центров (Ce^{+3} , Ce^{+4} , Zr^{+4}) снижается. При нанесении CeO_2 катализаторы проявляют более высокую конверсию и селективность, чем исходный носитель. Это может быть связано с относительным понижением силы кислотных и основных центров, которое способствует увеличению селективности вследствие подавления побочных реакций, а также образованием оптимальных концентраций кислотных и основных центров для протекания реакции кетонизации. Наиболее активным является катализатор с 10%-м содержанием CeO_2 . Резкое снижение конверсии при увеличении содержания CeO_2 от 10 до 15% может быть обусловлено значительным уменьшением площади поверхности от 106 до 64 г/м^2 .

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования данного типа катализаторов в двухстадийном процессе получения парафинов, включающего стадию кетонизации карбоновой кислоты и стадию гидрирования кетона в алкан.

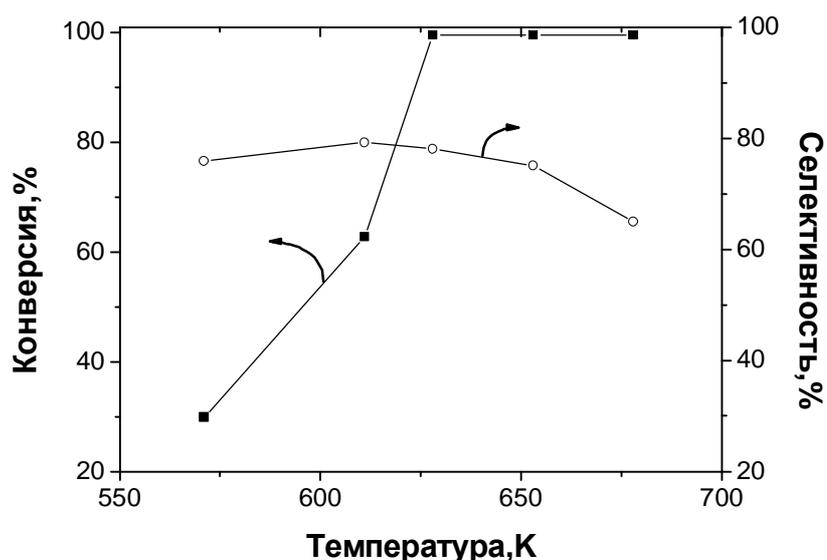


Рис. 1. Влияние температуры реакции на конверсию валериановой кислоты и селективность образования 5-нонанона в присутствии катализатора 10%CeO₂/ZrO₂.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 11-03-94001-ИНИС_а.

Литература

1. A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem.Rev.* 2007, 107, 2411-2502.
2. J. H. Clark, V. Budarin, F. E. I. Deswarte, J. J. E. Hardy, F. M. Kerton, A. J. Hunt, R. Luque, D. J. Macquarrie, K. Milkowski, A. Rodriguez, O. Samuel, S. J. Tavener, R. J. White, A. J. Wilson, *Green Chem.* 2006, 8, 853-860.
3. *Biorefineries - Industrial Processes and Products* (Eds.: B. Kamm, P. R. Gruber, M. Kamm), Wiley-VCH, Weinheim, 2006.

ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПОНЕНТА НА ПОВЕДЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА Pt/SAPO-31 В ГИДРОПРЕВРАЩЕНИИ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА

Смирнова М.Ю., Кихтянин О.В., Рубанов А.Е., Ечевский Г.В.

Россия, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5 Институт катализа СО РАН

В последнее время проводятся интенсивные исследования в области производства дизельного топлива из возобновляемого сырья. В большинстве случаев углеводороды дизельной фракции получают из растительных масел в присутствии катализаторов гидрообессеривания (Ni-Mo/Al₂O₃), на которых проходит гидродеоксигенации кислородсодержащих соединений с образованием смеси n-алканов C₁₅-C₁₈. Такой продукт обладает высокой температурой застывания, поэтому на второй стадии проводят до-

полнительную гидроизомеризацию *n*-алканов с использованием цеолитных или силикоалюмофосфатных катализаторов.

В работе [1] нами была предложена одностадийная схема получения изо-алканов C_{15} - C_{18} из растительного масла с использованием катализатора Pd/SAPO-31. Этот катализатор позволяет получать дизельное топливо с низкой температурой застывания, не содержащее кислородсодержащие продукты. Несмотря на проведение реакции в атмосфере водорода, после нескольких десятков часов работы активность катализатора снижается, в результате чего основными продуктами становятся *n*-алканы с примесями кислот и их C_1 - C_3 эфиров. В связи с этим возникает вопрос о том, блокировка каких центров (кислотных или металлических) бифункционального катализатора ответственна за снижение его активности и существует ли возможность повысить время стабильной работы катализатора.

Проведенные нами исследования кислотных свойств дезактивированных образцов методами ТПД аммиака и ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина показали, что для катализатора Pt/SAPO-31 не происходит существенного снижения концентрации кислотных центров. Поэтому нельзя однозначно утверждать, что некоторое изменение кислотных свойств катализатора является основной причиной уменьшения его активности. Мы обнаружили, что обработка дезактивированного образца в токе водорода при 340°C (температура реакции) в течение 12 часов не приводит к регенерации его свойств. Тем не менее, замена растительного сырья на *n*-ундекан в качестве реагента приводит к постепенному и полному восстановлению активности катализатора, что проявляется как в эффективном превращении самого *n*-ундекана, так и в высоком содержании изо-алканов в продукте реакции после обратной замены *n*-ундекана на растительное масло. Этот результат свидетельствует о том, что продукты превращения растительного сырья, дезактивирующие активные центры катализатора, удаляются с его поверхности в случае обработки углеводородами. Вследствие этого, мы предположили, что основной причиной снижения активности катализатора 1%Pt/SAPO-31 в гидропревращении растительного масла может быть отравление поверхности металла или процессы спекания частиц металла.

Проведенное нами исследование свойств образцов 1%Pd/SAPO-31 с помощью хемосорбции водорода [1] показало, что после реакции наблюдается снижение активной поверхности металла. После проведения дополнительных микроскопических исследований также был сделан вывод о том, что это связано не с процессами спекания, а с отравлением поверхности металла, возможно оксидами углерода CO и CO₂ по аналогии с выводом сделанным в работе [2] для катализатора Pd/C. Таким образом, перед нами встал вопрос, возможно ли увеличить время стабильной работы катализатора повышением активной поверхности металла в катализаторе. В классических работах [3] утверждается, что для нанесенных катализаторов наблюдается повышение дисперсности платины при повышении температуры окислительной обработки до определенного предела, после которого дисперсность понижается. Основываясь на этом результате, мы проварьировали температуру окислительной обработки в интервале 300-600°C и обнаружили, что данный фактор действительно оказывает значительное влияние на дисперсность платины в серии образцов 1%Pt/SAPO-31 и, соответственно, на их каталитические свойства. Как и следовало ожидать, образцы, прокаленные выше 450°C, обладали низкой активностью и стабильностью действия в гидропревращении растительного масла в связи со снижением дисперсности нанесенной платины. Ухудшение каталитических свойств образцов наблюдалось и при температурах их прокаливания ниже 400°C, однако в данном случае дисперсность оставалась такой же высокой как и для наиболее активных образцов, прокаленных при 400 и 450°C. Следующим шагом было исследование влияния концентрации платины на поведение катализатора

Pt/SAPO-31. Следует отметить, что в ряде работ [4, 5] отмечается, что нанесение 1% платины обеспечивает стабильную работу катализаторов на основе силикоалюмофосфатов в изомеризации *n*-алканов и дальнейшее повышение концентрации металла практически не влияет на активность катализатора. Тем не менее, мы обнаружили, что для серии образцов Pt/SAPO-31, содержащих платину в диапазоне 0,5-2%, время стабильной работы катализаторов возрастает с увеличением концентрации металла, что одновременно сопровождается увеличением доли продуктов крекинга. Таким образом, проведенное исследование позволило установить оптимальные условия обработки нанесенного металла и его концентрацию, которые необходимы для стабильной работы катализатора в реакции превращения растительного масла в течение более чем 40 часов. Было также обнаружено, что дополнительное повышение стабильности может быть достигнуто варьированием условий проведения реакции.

Работа частично выполнена в рамках государственного контракта № 16.516.11.6049 «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы».

Литература

1. O.V. Kikhtyanin, A.E. Rubanov, A.B. Ayupov, G.V. Echevsky, *Fuel* 2010, **89**, 3085.
2. P. Mäki-Arvela, M. Snere, K. Eränen, J. Myllyoja, D.Yu. Murzin, *Fuel* 2008, **87**, 3543.
3. В.А. Дзисько, *Основы методов приготовления катализаторов* Изд. «Наука» 1983.
4. M. Höchtel, A. Jentys, H. Vinek, *Journal of Catalysis* 2000, **190**, 419.
5. M. Höchtel, A. Jentys, H. Vinek, *Catalysis Today* 2001, **65**, 171.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА Pd/Ga₂O₃ КАТАЛИЗАТОРОВ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА ДО ЭТИЛЕНА

Смирнова Н.С.^{а*}, Мироненко О.О.^а, Шляпин Д.А.^а, Аношкина Е. А.^а, Темерев В. Л.^а, Кибис Л. С.^б, Боронин А.И.^б, Кочубей Д.И.^б, Цырульников П.Г.^а

^а Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук

^б Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
*e-mail: everinflame@gmail.com

В настоящее время одной из актуальных проблем является переработка природного газа и попутных нефтяных газов (ПНГ) в более ценные продукты. Кроме традиционных подходов, в последнее десятилетие развиваются другие варианты переработки природного газа. Известна опытная технология фирмы Synfuels Int. Inc. [1], основанная на получении ацетилена при окислительном пиролизе природного газа с последующим жидкофазным каталитическим гидрированием ацетилена в этилен и олигомеризацией последнего с получением компонентов моторных топлив. Ключевой стадией процесса является жидкофазное селективное гидрирование ацетилена до этилена на палладиевых катализаторах, модифицированных галлием и индием. Однако природа модифицирую-

щего взаимодействия палладия и элемента IIIA группы в данных системах изучена недостаточно.

Известно, что палладий-галлиевые интерметаллические соединения являются высокоселективными катализаторами селективного гидрирования ацетилена в этилен в газовой фазе [2]. Кроме того, биметаллические соединения Pd_5Ga_2 , Pd_2Ga , PdGa [3], образующиеся в нанесенных катализаторах $\text{Pd}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ при восстановлении в водороде, могут являться высокоселективными катализаторами жидкофазного гидрирования ацетилена в этилен.

Целью данной работы было исследование состава и структуры катализаторов $\text{Pd}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ жидкофазного гидрирования ацетилена в зависимости от условий приготовления.

Катализаторы были получены пропиткой $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ($S_{\text{БЭТ}} = 14 \text{ м}^2/\text{г}$) раствором нитрата палладия. Нанесенные образцы сушили 2 часа при $120 \text{ }^\circ\text{C}$ и далее восстанавливали в токе водорода при $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 3 ч с последующим прокаливанием в токе аргона при температурах 200, 300, 400 или $500 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч.

Серия катализаторов $1\%\text{Pd}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ была испытана в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена до этилена в следующих условиях: масса навески катализатора 0.01 г, температура реакции $40 \text{ }^\circ\text{C}$, растворитель N-метилпирролидон, состав газовой смеси: ацетилен 4 об. %, водород 90 об. %, гелий 6 об. % (баланс). Продолжительность одного эксперимента составляла 220 мин.

Невосстановленный катализатор $1\%\text{Pd}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ активен в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена, что обусловлено его частичным восстановлением в условиях реакции [4]. Образец, восстановленный в водороде при $200 \text{ }^\circ\text{C}$ без дополнительного прокаливания, а также образец, дополнительно прокаленный в аргоне также при $200 \text{ }^\circ\text{C}$ после восстановления, имеют наибольшую активность и селективность по этилену ($X = 27$ и 24% ; $S = 57$ и 53% , соответственно) в исследованной серии. При увеличении температуры прокаливания от $300 \text{ }^\circ\text{C}$ до $500 \text{ }^\circ\text{C}$ степень превращения ацетилена уменьшается от 17 до 9 %. При этом также снижается селективность по этилену с 44 до 26 %, и растет количество олигомеров в реакционной смеси.

Структура компонентов катализаторов была исследована с использованием методов EXAFS и РФЭС.

Согласно данным EXAFS, палладий в образце после сушки присутствует в виде PdO . После восстановления в водороде основная часть палладия находится в виде металла, однако присутствие пика, соответствующего расстоянию Pd-Ga 2.55 \AA , может свидетельствовать о наличии Pd-Ga сплава.

С увеличением температуры прокаливания в аргоне от 200 до $500 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается уменьшение амплитуды пика металлического палладия (Pd-Pd 2.75 \AA), увеличение ам-

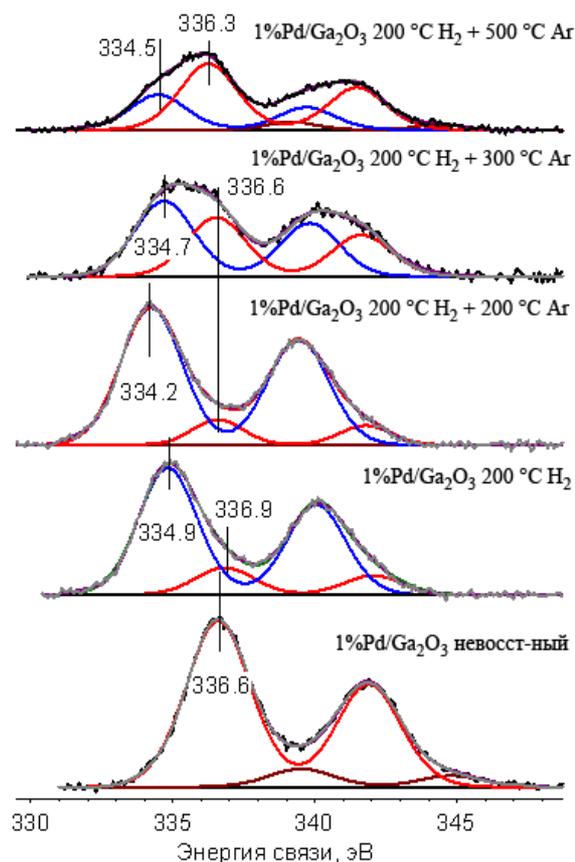


Рис. 1. РФЭС-спектры Pd3d в $1\%\text{Pd}/\text{Ga}_2\text{O}_3$

плитуды пиков Pd-O (2.01 Å) и появление нового пика - Pd-Ga (3.32 Å). Отсутствие пиков, отвечающих расстоянию Pd-O-Pd в оксиде палладия (Pd-Pd 3.03 Å), означает, что часть палладия взаимодействует с оксидом галлия с образованием совместной фазы [5].

РФЭ-спектр палладия в образце после сушки представлен одним основным дублетом с энергией связи 336.6 эВ, характерной для оксида палладия PdO (рис. 1). Восстановление образца водородом приводит к появлению дублета с $E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2})=334.9$ эВ, видимому, относящегося к металлическим кластерам палладия. Значение энергии связи 334.9 эВ несколько ниже известной величины для Pd^0 (335.2 эВ). Низкое значение $E_{\text{св}}$ может быть связано с декорированием частиц палладия оксидом галлия и/или с образованием смешанной фазы, содержащей палладий и галлий.

Прокаливание образцов в аргоне при температурах 300 °С и 500 °С приводит к образованию оксида палладия, вероятно, при разложении смешанного соединения, при этом металлические частицы Pd также присутствуют на поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 10-03-90727-моб_ст и № 10-03-90729-моб_ст.

Литература

1. M. Johnson, E. Peterson, S. Gattis. U.S. Patent No 20070021638 A1, 2007.
2. J. Osswald, K. Kovnir, M. Armbruster et al. *Journal of Catalysis* 2008, **258**, 219.
3. S. Penner, H. Lorenz, W. Jochum et al. *App. Catal. A: General* 2009, **358**, 193.
4. A. Haghofer, K. Föttinger, F. Girgsdies et al. *Journal of Catalysis* 2012, **286**, 13.
5. N.S. Smirnova, D.A. Shlyapin, O.O. Mironenko et al. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2012, in press.

КАРБОНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКИ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА ПРИ СИНТЕЗЕ КАТАЛИЗАТОРОВ Pt/MgAlO_x

Степанова Л.Н., Бельская О.Б., Леонтьева Н.Н., Казаков М.О., Лихолобов В.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук
(ИППУ СО РАН)

644040, г. Омск-40, ул. Нефтезаводская, 54
lusia_stepanova@ihcp.oscsbras.ru

Катализаторы Pt/MgAlO_x, полученные с использованием алюмомагниевого слоистых двойных гидроксидов (MgAl-СДГ) в качестве предшественника носителя, являются объектом интенсивных исследований, поскольку актуальны не только в основном катализе, но и в превращении углеводородов [1]. В первую очередь это относится к реакциям дегидрирования легких алканов, поскольку растущий спрос на C₂-C₄ алкены

для производства полимеров мотивирует интерес к каталитическому дегидрированию и инициирует работы по созданию новых каталитических систем.

MgAl-СДГ относятся к слоистым соединениям, которые состоят из положительно заряженных катионных слоёв и анионов в межслоевом пространстве и имеют общую формулу $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2][A^{n-}]_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, где M^{2+} , M^{3+} - двух и трёхзарядные катионы металлов, A^{n-} - межслоевой анион. Уникальность данных соединений состоит в том, что варьирование соотношения Mg/Al и природы межслоевого аниона позволяет регулировать как кислотно-основные и текстурные характеристики оксидного носителя (и таким образом подгонять данные свойства к требованиям определенной каталитической реакции), так и адсорбционные свойства по отношению к платиновым комплексам [2].

В данной работе в качестве предшественника активного компонента использовали карбонильные комплексы платины $(\text{Pt}_3(\text{CO})_6)_n^{2-}$. Этот комплекс представляет собой кластер переменной нуклеарности. В отличие от традиционно используемых хлоридных комплексов Pt(IV) преимущество данного предшественника состоит в том, что в зависимости от условий синтеза можно изменять значение n , формируя частицы активного компонента заданного размера на стадии приготовления растворов.

Слоистые двойные гидроксиды с соотношением Mg/Al = 2 - 4 синтезировали методом соосаждения, согласно методике [3]. Были использованы нитратные соли соответствующих металлов и смесь растворов карбоната и гидроксида натрия в качестве осадителя. Были получены MgAl-СДГ с гидроксидным и карбонатным межслоевыми анионами (MgAl-OH, MgAl-CO₃) и соответствующие им смешанные оксиды.

Карбонильные комплексы платины получали взаимодействием водных растворов платинохлористоводородной кислоты с CO и использовали в виде водно-ацетоновых растворов. Нуклеарность комплексов варьировали посредством изменения pH растворов и контролировали, используя метод электронной спектроскопии. Значения n уменьшаются с увеличением pH раствора, при этом каждому значению n соответствует определенный набор полос поглощения в электронном спектре (рис. 1).

Была исследована сорбция карбонильных комплексов платины на поверхности MgAl-СДГ и смешанных оксидов MgAlO_x, полученных прокаливанием двойных гидроксидов при 600°C. Изучено влияние pH растворов на количество адсорбированной платины. Показано, что большее количество платины (2,8% масс.) закрепилось на MgAl-OH из кислого (добавление 0,4N HNO₃) раствора карбонила платины. После разложения комплекса на поверхности носителя были получены платиновые частицы 1,3-1,8 нм с равномерным распределением по размерам (рис.2).

Катализаторы 0,3% Pt/MgAlO_x-(carb) были испытаны в реакции дегидрирования пропана. Проведено сравнение данных образцов с катализаторами того же состава, но полученными с использованием в качестве соединения предшественника хлоридных комплексов платины(IV) 0,3% Pt/MgAlO_x-(PtCl₆). Были использованы следующие условия испытаний: $T_{p-ции}=550^\circ\text{C}$, $P=1$ атм, $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8=0,25$, $\text{MСПС}=4$ г(C₃H₈)/г(кат)•ч.

Анализ зависимости конверсии пропана и селективности образования пропилена от времени показал, что система Pt/MgAlO_x способна к образованию целевого продукта с высокой селективностью (выше 90%). Основное различие двух видов катализаторов (при близких значениях конверсии и селективности) заключается в их стабильности в выбранных условиях проведения реакции. Так, степень дезактивации, определенная как $(X_{нач}-X_{кон})/X_{нач} \cdot 100\%$, различается в два раза и составляет 14% при использовании карбонильных комплексов и 29% при использовании хлоридных комплексов. Данное различие, вероятно, связано с повышением кислотности носителя, вызванным введением хлорсодержащего соединения.

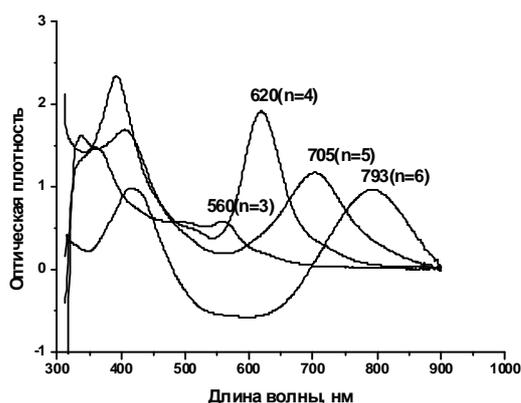


Рис. 1. Электронные спектры растворов карбонильных комплексов платины разной нуклеарности.

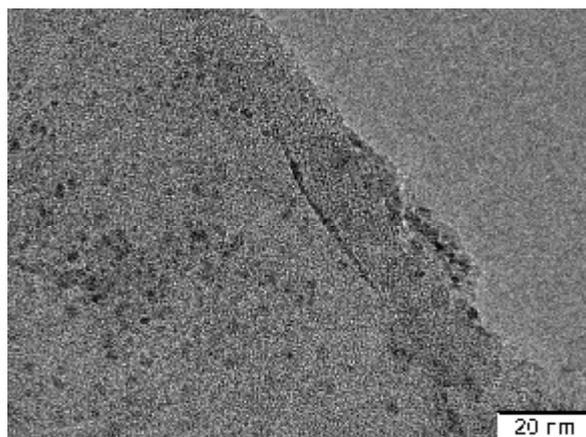


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок образца Pt/СДГ.

Литература

1. V.Galvita, G.Siddiqi, P.Sun, A. T. Bell. *Journal of Catalysis*, 2010, 271, 209–219.
2. F.Cavani, F.Trifiro, A.Vaccari. *Catalysis Today*, 1991, 11, 173-301.
3. S.Miyata. *Clays and Clay Minerals*, 1975, 23(5), 369-375.

ДЕФЕКТЫ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ КАК ЦЕНТРЫ СТАБИЛИЗАЦИИ ПЛАТИНЫ В КАТАЛИЗАТОРАХ РИФОРМИНГА

Трегубенко В.Ю., Удрас И.Е., Талзи В.П., Белый А.С.

*Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения
Российской академии наук,
г. Омск, 644040, ул. Нефтезаводская, 54*

Дефектная структура оксида алюминия, наряду с электроотрицательными лигандами, может быть ответственна за ионное состояние нанесенной платины в катализаторах риформинга.

Ранее проводились исследования влияния кислотной пептизации гидроксида алюминия на дефектную структуру конечного продукта – оксида алюминия [1]. В качестве критерия дефектности структуры используется понижение истинной плотности по гелию носителя при пептизации гидроксида алюминия органической кислотой относительно стандартного образца. Использование высокодефектного носителя, вероятно, повлияет на местоположение, дисперсность и каталитические свойства нанесенной платины.

Целью данной работы является изучение локализации нанесенной платины на поверхности высокодефектного оксида алюминия.

Синтезированные носители $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и катализаторы 1 %мас. Pt/ Al_2O_3 исследованы методами ИК-спектроскопии, твердотельной ЯМР спектроскопии на ядрах ^{27}Al и Радиального распределения электронной плотности.

Носитель, обладающий наименьшей плотностью по гелию ($\rho_{\text{He}} = 3.176 \text{ г/см}^3$), характеризуется в два раза большей интенсивностью терминальных ОН-групп, связанных с пентакоординированными катионами алюминия ($\text{Al}_{\text{п}}$), относительно образца сравнения. При нанесении комплексов платины в спектре исчезают полосы поглощения в области колебаний терминальных $\text{Al}_{\text{п}}\text{-ОН}$ групп ($\nu = 3775 \text{ см}^{-1}$). Следовательно, закрепление предшественника активного компонента осуществляется на дефектных участках поверхности оксида алюминия, в роли которых выступают координационно-ненасыщенные атомы алюминия.

В спектрах ЯМР на ядрах ^{27}Al для образцов оксида алюминия присутствуют сдвиги в области 13 и 72 м.д., отвечающие ионам алюминия в окта- и тетраэдрической координации соответственно. Для оксида алюминия высокодефектной структуры наблюдается дополнительный химический сдвиг в области 38 м.д., соответствующий пентакоординированным Al-центрам ($\text{Al}_{\text{п}}$) на поверхности носителя. ЯМР спектр катализатора не обнаруживает пентакоординированного алюминия, что говорит о локализации металлокомплексов платины в дефектах поверхности носителя.

По результатам исследования предложена модель структуры активного центра катализатора риформинга на основе дефектного носителя.

Каталитические испытания образцов Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ показали почти двукратное увеличение активности в ароматизации n-гептана для катализатора на основе более дефектного носителя относительно образца сравнения, что объясняется различием в локализации, состоянии активного компонента исследуемых катализаторов.

Литература

1. В. Ю. Трегубенко, И. Е. Удрас, В. А. Дроздов, А.С. Белый. *Журн. Физ. Химии* 2009, **83**, 2238.

АВТОКОЛЕБАНИЯ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА И ЭТАНА НА Ni

*В.В. Устюгов^а, Е.А. Лашина^{а,б}, В.В. Каичев^{а,б}, Н.А. Чумакова^{а,б},
Г.А. Чумаков^{б,в}, В.И. Бухтияров^{а,б}*

^а*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5*

^б*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, ул. Пирогова, 2*

^в*Институт математики им. С.Л. Соболева СО РАН, Новосибирск, пр. Ак. Коптюга, 4*

Самопроизвольные осцилляции скоростей химических реакций являются необычным, и, в тоже время, широко-распространенным явлением в катализе [1]. На сегодняшний день в литературе приводятся данные о порядка 40 различных гетерогенных каталитических реакциях, протекающих при определенных условиях в режиме автоколебаний. Среди них можно выделить окисление CO, водорода, метанола, различных углеводородов, гидрирование CO, разложение N_2O и т.д. Выяснение механизмов воз-

никновения автоколебаний является одной из основных фундаментальных задач катализа.

Данная работа посвящена анализу достаточно сложной системы – автоколебаниям в реакции окисления легких алканов на никелевых катализаторах. Практический интерес к данным реакциям определяется необходимостью создания эффективных технологий глубокой переработки добываемых горючих газов, содержащих в большом количестве метан, этан и пропан. Экспериментально автоколебания в данных реакциях наблюдались при окислении метана, этана и пропана на массивных никелевых катализаторах (проволоках, фольгах и т.п.) в условиях недостатка кислорода [2,3]. С целью выяснения детального механизма данных реакций предложены модели реакций окисления метана и этана на никеле на основе закона действующих поверхностей, и проведен их параметрический анализ.

Модель окисления метана на Ni представлена 18-стадийной микрокинетической схемой (Таблица 1), описывающей адсорбцию реагентов (CH_4 и O_2) и образование продуктов как полного (CO_2 и H_2O), так и парциального (CO и H_2) окисления. Важной деталью данного механизма является образование оксида никеля (Ox), кислород в составе которого обладает существенно меньшей реакционной способностью по сравнению с хемосорбированным кислородом. Наличие второй формы кислорода позволяет в рамках данного механизма рассматривать протекание реакции окисления метана не только на восстановленной (металлической), но и на окисленной поверхности никеля. Энергии активации и тепловые эффекты большинства стадий рассчитаны в рамках феноменологического метода UBI-QEP [4]. Соответствующие предэкспоненциальные множители оценены в рамках подхода, предложенного в работах Dumesic et al. [5,6]. Адаптация модели к реакции окисления этана сводится к замене стадий адсорбции и диссоциации метана соответствующими стадиями адсорбции и диссоциации этана. Показано, что для обеих моделей при всех значениях параметров существует множество стационарных состояний, соответствующих зауглероживанию катализатора. Проведен параметрический анализ моделей и определены значения параметров при которых существуют стационарные состояния, соответствующие окислению Ni. Кроме того, показано, что в обеих системах при определенных значениях температуры и парциальных давлений реагентов существует устойчивый предельный цикл, качественно описывающий наблюдаемые в эксперименте автоколебания. Фактически причиной возникновения автоколебаний в данных реакциях является периодическое окисление-восстановление никеля.

Таблица 1. Кинетическая схема, а также k [с⁻¹] – предэкспоненциальные факторы, E [ккал/моль] – энергии активации и q [ккал/моль] – тепловые эффекты стадий окисления метана на никеле.

№	step	k	E	q
1	$\text{CH}_4(\text{g}) + [*] \rightarrow [\text{CH}_4^*]^a$	1.5^b	0	6.8
2	$[\text{CH}_4^*] \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + [*]$	3.6×10^7	7.9	-6.8
3	$[\text{CH}_4^*] + [*] \rightarrow [\text{CH}_3^*] + [\text{H}^*]$	1.3×10^{12}	14.2	-1.1
4	$[\text{CH}_3^*] + [*] \rightarrow [\text{CH}_2^*] + [\text{H}^*]$	1.5×10^{13}	24.1	-12.5
5	$[\text{CH}_2^*] + [*] \rightarrow [\text{CH}^*] + [\text{H}^*]$	1.7×10^{13}	22.7	-4.6
6	$[\text{CH}^*] + [*] \rightarrow [\text{C}^*] + [\text{H}^*]$	4.8×10^{12}	4.5	37.1
7	$\text{O}_2(\text{g}) + 2[*] \rightarrow 2[\text{O}^*]$	200^b	0	55
8	$2[\text{O}^*] \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2[*]$	1.5×10^{13}	92.4	-55
9	$[\text{C}^*] + [\text{O}^*] \rightarrow [\text{CO}^*] + [*]$	5.6×10^{13}	34.0	0.8
10	$2[\text{H}^*] \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2[*]$	2.3×10^{13}	23.2	-21.7
11	$[\text{O}^*] \rightarrow [\text{Ox}]$	0.5×10^9	15.7	2
12	$[\text{C}^*] + [\text{Ox}] \rightarrow [\text{CO}^*] + [*]$	5×10^5	26.24	-5
13	$[\text{CO}^*] \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + [*]$	1×10^{13}	29.3	-29.3
14	$[\text{CO}^*] + [\text{O}^*] \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2[*]$	1×10^{13}	17.1	-14.8

15	$[\text{CO}^*] + [\text{Ox}] \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2[*]$	10^2	16.9	-16.6
16	$[\text{H}^*] + [\text{O}^*] \rightarrow [\text{OH}^*] + [*]$	4.3×10^{13}	27.5	-14.2
17	$[\text{H}^*] + [\text{Ox}] \rightarrow [\text{OH}^*] + [*]$	1×10^4	11.0	-0.1
18	$[\text{H}^*] + [\text{OH}^*] \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2[*]$	1×10^{13}	9.7	-5.0
19	$\text{CH}_4 + 4[\text{Ox}] \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 4[*]$	5×10^3	26.0	-13

^a * - свободные адсорбционные места на поверхности никеля

^b константы скорости адсорбции [$\text{Торр}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$].

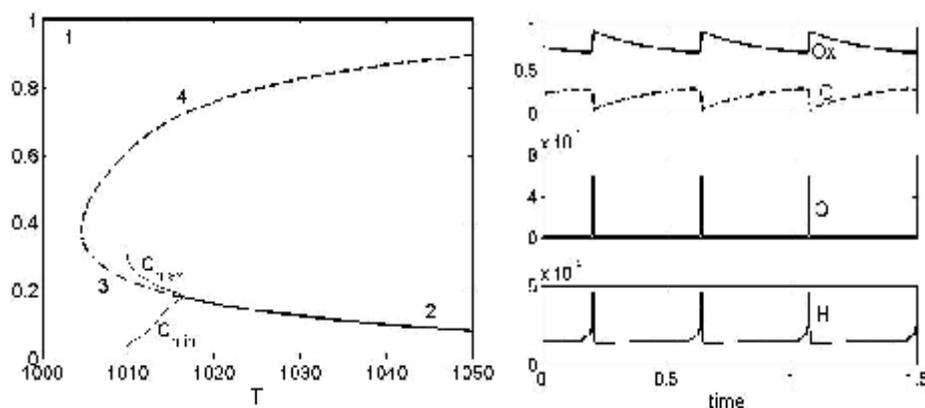


Рис. 1. Область возникновения осцилляций и типичный вид осцилляций поверхностных интермедиатов в реакции окисления метана на Ni.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-03-00498-а).

Литература

2. M.M. Slinko, N.I. Jeger, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994, **86**, 3.
3. X. Zhang, C.S.-M. Lee, D.O. Hayward, D.M.P. Mingos, *Catal. Today* 2005, **105**, 283.
4. А.Ю. Гладкий, В.В. Каичев, В.К. Ермолаев, В.И. Бухтияров, В.Н. Пармон, *Кинетика и Катализ* 2005, **46**, 269.
5. Е.М. Шусторович, А.В. Зейгарник, *Журн. Физ. Химии* 2006, **80**, 8.
6. J.A. Dumesic, D.F. Rudd, L.M. Aparicio, J.E. Rekoske, A.A. Trevino, *The Microkinetics of Heterogeneous Catalysis*, Oxford University Press, 1993.
7. R.D. Cortright, J.A. Dumesic, *Advances in Catalysis* 2001, **46**, 161.

ОПТИМИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА КАТАЛИЗАТОРА Pt/V₂O₃-Al₂O₃ ДЛЯ ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ БЕНЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ФРАКЦИЙ

Федорова Е.Д., Казаков М.О., Лавренов А.В., Бельская О.Б., Буяльская К.С., Гуляева Т.И., Леонтьева Н.Н.

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,
644040 Омск, ул. Нефтезаводская, 54
jane@ihcp.oscsbras.ru*

В связи с ужесточением экологических требований одной из принципиально важных задач является создание и развитие технологий производства высококачественных бензиновых топлив с пониженным содержанием ароматических углеводородов, прежде всего бензола. К числу таких технологий относится процесс гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций, в ходе которого последовательно протекают реакции гидрирования бензола и изомеризации образующегося циклогексана в метилциклопентан. В этом случае, при практически полной степени превращения бензола, удастся избежать потерь октанового числа жидких продуктов гидроизомеризации, и даже обеспечить его повышение по сравнению с исходной бензолсодержащей фракцией. На сегодняшний день, в качестве катализаторов гидроизомеризации применяют бифункциональные системы, где в роли гидрирующего компонента традиционно выступает Pt, а кислотную функцию выполняют цеолиты, гетерополикислоты или анион-модифицированный диоксид циркония. К недостаткам вышеописанных систем относят сложность их приготовления, высокую стоимость, возможность применения только в узком температурном интервале, не оптимальном для достижения высокого выхода метилциклопентана. В данной работе показана возможность использования доступного и простого в синтезе боратсодержащего оксида алюминия в качестве кислотного носителя для получения эффективного катализатора гидроизомеризации.

Образцы V₂O₃-Al₂O₃ (ВА) различного химического состава (табл. 1) готовили смешением кристаллической ортоборной кислоты и псевдобемита с последующей сушкой при 120°C и прокаливанием при 600°C. Для получения бифункционального катализатора в состав носителя вводили платину (содержание 0.3 мас.%) из раствора H₂PtCl₆, и затем прокаливали при 500°C.

Табл. 1. Текстульные характеристики и кислотные свойства носителей V₂O₃-Al₂O₃.

Носитель	Содержание V ₂ O ₃ , мас. %	S _{уд} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	Число кислотных центров, мкмоль NH ₃ /г			
				слабые 150-250°C	средние 250-350°C	сильные 350-550°C	всего
Al ₂ O ₃	-	190	0.44	66	108	110	284
ВА-0.9	0.9	229	0.46	71	118	126	316
ВА-2.7	2.7	265	0.46	74	126	142	342
ВА-4.4	4.4	281	0.46	88	151	172	411
ВА-9.3	9.3	287	0.46	108	167	178	453
ВА-13.9	13.9	243	0.41	117	173	169	458
ВА-17.3	17.3	204	0.38	106	152	150	408
ВА-27.5	27.5	128	0.28	109	133	106	349
ВА-39.0	39.0	58	0.18	99	136	88	322

Согласно данным термического анализа, формирование системы V₂O₃-Al₂O₃ сопровождается взаимодействием исходных компонентов, в результате чего, с ростом содержания оксида бора происходит увеличение температуры кристаллизации γ-Al₂O₃.

Эффект торможения кристаллизации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ также подтверждается данными РФА. При введении модификатора в оксид алюминия происходит снижение размера кристаллитов Al_2O_3 и увеличение доли аморфной фазы. В носителях $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с содержанием оксида бора на уровне 13.9 мас.% и выше предположительно происходит образование высокодисперсных алюмоборатов.

Введение B_2O_3 в оксид алюминия ведет к увеличению удельной поверхности и объема пор носителя (табл. 1). Максимальные значения данных характеристик достигаются при содержании модификатора на уровне 4.4-9.3 мас.%.

При варьировании содержания оксида бора в системе $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ изменяется как общее количество кислотных центров, так и распределение этих центров по силе. Данные ТПД аммиака указывают на то, что максимальное количество кислотных центров достигается при содержании B_2O_3 9.3-13.9 мас.% (табл. 1). При дальнейшем увеличении содержания оксида бора в носителе наблюдается снижение доли сильных и рост доли слабых кислотных центров. Согласно данным ИК-спектроскопии адсорбированного CO , после введения оксида бора на уровне 13.9 мас.% и выше льюисовские кислотные центры на поверхности системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ не обнаруживаются.

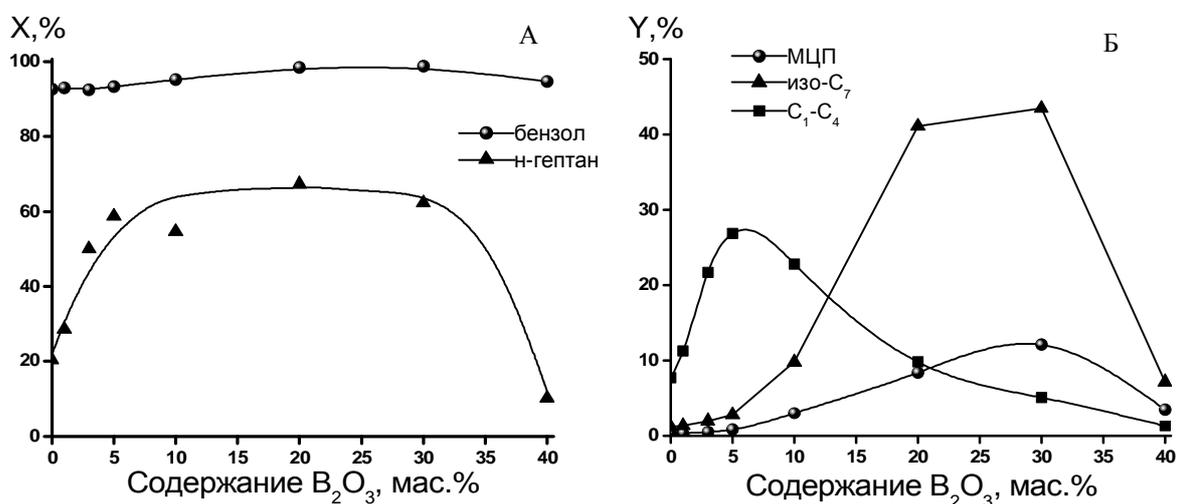


Рис. 1. Влияние содержания оксида бора в системе $\text{Pt/B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ на показатели гидроизомеризации смеси н-гептан-бензол (содержание бензола 20 мас.%): А – степень превращения исходных компонентов; Б – выход продуктов реакции (МЦП – метилциклопентан). Условия: 1.5 МПа, 350°C, H_2 : сырье = 5 : 1.

Исследование каталитических свойств системы $\text{Pt/B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ в гидроизомеризации модельной смеси н-гептан-бензол показало, что наиболее эффективным является образец с содержанием оксида бора 27.5 мас.%. Данный катализатор обеспечивает практически полное гидрирование бензола и максимальный выход целевых продуктов реакции: метилциклопентана и изогептанов (рис. 1). При этом углеводородных газов $\text{C}_1\text{-C}_4$ образуется не более 6 мас.%. Наиболее высокая селективность протекания реакций изомеризации на катализаторе Pt/BA-27.5 по сравнению с остальными образцами может быть связана с меньшей долей сильных кислотных центров на его поверхности.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДИМЕРИЗАЦИИ МЕТАНА НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ ЛАНТАНА СО СТРУКТУРОЙ АПАТИТА

Харламова Т.С., Матвеев А.С.

Национальный исследовательский Томский государственный университет

kharlamova83@gmail.com

Реакция окислительной димеризации метана (ОДМ) представляет собой привлекательный способ прямой переработки природного газа в ценные продукты нефтехимического синтеза, который в недалеком будущем может оказаться конкурентоспособными с процессами получения этих продуктов из нефти. В отличие от получения олефинов путем непрямого конверсии метана по методу Фишера-Тропша или через метанол, которые являются многостадийными и требуют предварительного получения из метана синтез-газа, а в случае синтеза Фишера-Тропша – повышенных давлений, при реакции ОДМ превращение метана в этилен осуществляется при атмосферном давлении в процессе одной технологической стадии.

Основными проблемами ОДМ, препятствующими ее практической реализации, являются низкие выходы целевых продуктов (ограничены 25%) и большое выделение тепла. С целью повышения селективности и выхода по целевым продуктам было рассмотрено большое количество различных каталитических систем и предложены разнообразные варианты проведения реакции. В целом, все изученные катализаторы реакции ОДМ можно разделить на две большие группы. К первой группе относятся оксиды восстанавливаемых металлов – оксиды щелочноземельных элементов, промотированные щелочными металлами, а также оксиды трехвалентных редкоземельных элементов, как сами по себе, так и промотированные щелочными и щелочноземельными элементами. Они наиболее эффективно работают в непрерывном режиме при одновременной подаче реагентов – метана и кислорода. Ко второй группе катализаторов относятся оксиды восстанавливаемых металлов, главным образом катализаторы на основе оксидов марганца. Оксиды с переменной валентностью могут быть использованы как в непрерывном режиме, так и в режиме окисления-восстановления, то есть периодическом режиме, однако наилучшие результаты были достигнуты в периодическом режиме.

Недостатком многих эффективных катализаторов ОДМ является их быстрая дезактивация вследствие потери активного компонента или структурной неустойчивости. В этой связи, несмотря на большое количество исследованных катализаторов, поиск катализаторов ОДМ не потерял своей актуальности.

В представленной работе в качестве катализаторов ОДМ исследованы силикаты лантана со структурой апатита – синтетические соединения, изоструктурные природным апатитам. Как структурные аналоги фосфорно-кальциевых апатитов они известны уже давно, однако особое внимание исследователей они привлекли в середине 1990-х годов в связи с открытием высокой кислородной ионной проводимости этих соединений, обусловленной особенностями их структуры [1, 2]. Недавно, Zhang с соавторами показали, что недопированный силикат лантана со структурой апатита $\text{La}_{0.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ проявляет повышенную каталитическую активность в ОДМ при пониженных температурах: авторы отмечают, что для исследуемого катализатора при 600°C выход C_2 -углеводородов составил 17% при конверсии метана, равной 33% [3]. Возможность изоморфного замещения (допирования) различными ионами, позволяющая влиять на физико-химические характеристики силикатов лантана со структурой апатита, а также

высокая стабильность в окислительных и восстановительных средах, делают эти соединения привлекательными в качестве катализаторов ОДМ [2].

В качестве катализаторов ОДМ нами исследованы серия образцов силикатов лантана со структурой апатита различной стехиометрии: недопированные образцы $\text{La}_{9.33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3/2x}$ и образцы, допированные алюминием в позиции кремния $\text{La}_{9.33+x}(\text{SiO}_4)_{6-y}(\text{AlO}_4)_y\text{O}_{2+3/2x-y/2}$ и стронцием в позиции лантана $\text{La}_{9.33+x}\text{Sr}_y(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3/2x+y}$. В работе изучено влияние способа приготовления, а также влияние допирования алюминием и стронцием на структурные характеристики и каталитические свойства кремниевых апатитов в реакции окислительной димеризации метана.

Для приготовления образцов использовали метод золь-гель синтеза, соосаждения и механической активации. Структурные характеристики полученных образцов исследовали методами РФА, ИК-спектроскопии. Каталитическую активность образцов изучали на проточной каталитической установке при 750-800°C. В качестве реакционной смеси использовали смесь метана с воздухом, мольное отношение $\text{CH}_4:\text{O}_2$ составляло 3.4:1 и 4.4:1, время контакта 0.7 с.

Показано, что способ приготовления, а также допирование силикатов лантана со структурой апатита оказывает влияние на активность и селективность катализаторов в реакции ОДМ. Так, для недопированных образцов состава $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ наибольшую активность показал силикат, полученный методами соосаждения, в то время как активность образца, полученного золь-гель синтезом, оказалась очень низкой. Для образцов, полученных с помощью механической активации, показано, что введение алюминия в структуру апатита в позиции кремния способствует заметному повышению конверсии метана и выхода C_2 -углеводородов. Введение стронция в позиции лантана также способствует повышению каталитических характеристик силикатов лантана со структурой апатита, однако эффект выражен в меньшей степени.

Литература

1. S. Nakayama, M. Sakamoto, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1998, **18**, 1413.
2. E. Kendrick, M.S. Islam, P.R. Slater, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 3104.
3. X.-H. Zhang, X. Yi, J. Zhang, Z. Xie, J. Kang, L. Zheng, *Inorg. Chem.*, 2010, **49** (22), 10244.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ПРЕДШЕСТВЕННИКА И МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА АКТИВНОСТЬ И СТАБИЛЬНОСТЬ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

Худорожков А.К., Просвирин И.П., Бухтияров В.И.

Институт Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Каталитическое окисление метана – опаснейшего парникового газа - является наиболее эффективным способом снижения выбросов CH_4 и обеспечения существующих требований по содержанию метана в выхлопных газах двигателей, работающих на природном газе. Палладиевые катализаторы, по мнению большинства исследователей, считаются наиболее перспективными для использования в нейтрализаторах выхлопных газов двигателей, работающих на природном газе в окислительных условиях, хотя требуется их серьезная модификация, поскольку при высокой начальной активности они легко дезактивируются и очень чувствительны к содержанию каталитических ядов и

водяных паров в реакционной среде, которые сдвигают кривую зажигания по температурам примерно на 200 °С выше [1-4].

Согласно литературным данным, дезактивация обусловлена воздействием трех или более факторов, в числе которых обратимое отравление палладия водяными парами с образованием менее активного в окислении метана гидроксида палладия [5-7]; отравление примесями серосодержащих соединений, которое полностью обратимо на не сульфатирующихся носителях (например, SiO₂) и только частично – на сульфатирующихся носителях (в том числе Al₂O₃) [8,9]; и спекание в жестких реакционных условиях, особенно сильно выраженное при использовании хлорсодержащих предшественников [10,11]. Стабильность катализаторов полного окисления метана может быть повышена путем введения промоторов, однако обилие противоречивых данных не позволяет подобрать оптимальный состав катализатора для использования в реальных условиях дожигания метана в автомобильных нейтрализаторах. Анализ литературных данных показывает, что добавки оксидов редкоземельных элементов стабилизируют палладий в высокодисперсном состоянии, которое обладает более низкой активностью по сравнению с активностью непромотированных образцов [12]. Большую устойчивость к водяным парам могут дать оптимально подобранные оксидные добавки, например, NiO, Co₃O₄, SnO₂ [13,14]. И, наконец, большую устойчивость к отравлению соединениями серы может придать добавление несulfатирующихся носителей, например, SiO₂, Cr₂O₃, некоторых перовскитов, платины.

Целью данной работы является изучение факторов, влияющих на дезактивацию парами воды активного компонента Pd-катализаторов полного окисления метана, а также исследование влияния природы предшественника и промотирующих оксидных добавок некоторых металлов (Ni, Co, Pt) на стабильность и активность Pd/Al₂O₃ систем в условиях модельной (CH₄+O₂+H₂O в Ar) реакционной смеси при различных температурах и варьировании содержания водяных паров в исходной смеси. Показано, что добавки оксидов Ni и Co повышают активность палладиевых катализаторов полного окисления метана, изучено также влияние предшественника на устойчивость активного компонента к ингибирующему воздействию водяных паров [15]. Добавки оксидов платины способствуют повышению как активности, так и стабильности Pd-катализаторов. По результатам *in-situ* РФЭС показано, что *ox-red* лабильность активного компонента зависит как от размера частиц, так и от используемого предшественника.

Литература

- 1 P. Briot, M. Primet, *Appl. Catal.* 1991 **68**, 301–314.
- 2 T.R. Baldwin, R. Burch, *Appl. Catal.* 1990 **66**, 337–358.
- 3 O. Demoulin, M. Navez, P. Ruiz, *Catal. Lett.* 2005 **103**, 149–153.
- 4 E. Garbowski, C. Feumi-Jantou, N. Mouaddib, M. Primet, *Appl. Catal. A* 1994 **109**, 277–291.
- 5 P. Euzen, J-H Le Gal, B. Rebours, G. Martin, *Catal. Today* 1999 **47**, 19–27.
- 6 D. Ciuparu, E. Perkins, L. Pfefferle, *Appl. Catal. A* 2004 **263**, 145–153.
- 7 R. Burch, F.J. Urbano, P.K. Loader, *Appl. Catal. A* 1995 **123**, 173–184.
- 8 S. Khairulin, B. Beguin, E. Garbowski, M. Primet, *J. Chem. Soc.* 1997 **93**, 2217–2223.
- 9 V. Meeyoo, D.L. Trimm, N.W. Cant, *Appl. Catal. B* 1998 **16**, L101–L104.
- 10 C.F. Cullis, B.M. Willatt, *J. Catal.* 1984 **86**, 187–200.
- 11 G. Tonetto, M.L. Ferreira, D.E. Damiani, *J. Mol. Catal. A* 2001 **171**, 123–141.
- 12 Y. Ozawa, Y. Tochihara, M. Nagai, S. Omi, *Catal. Commun.* 2003 **4**, 87–90.
- 13 D. Roth, P. Gélín, E. Tena, M. Primet, *Top. Catal.* 2001 **16/17**, 77–82.
- 14 T. Ishihara, H. Shigematsu, Y. Abe, Y. Takita, *Chem. Lett.* 1993, 407–410.
- 15 М.А. Машковцев, А.К. Худорожков, И.Э. Бекк, А.В. Порсин, И.П. Просвирин, В.А. Рычков, В.И. Бухтияров, *Катал. в промышл.* 2011 **2(№4)**, 63–71.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОКСИДНОГО НОСИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА Pt-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Чумаченко Ю.А., Булучевский Е.А., Лавренов А.В., Гуляева Т.И., Буяльская К.С., Кудря Е.Н., Дроздов В.А.

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

Сокращение мировых запасов нефти наряду с ростом требований к экологической чистоте моторных топлив делают актуальным вовлечение в их производство возобновляемых источников сырья растительного происхождения, в частности растительных масел. Проведение каталитической гидродеоксигенации растительных масел позволяет получать компоненты высококачественных дизельных топлив, отличающиеся преобладанием в своем составе высокоцетановых алканов C₁₅-C₁₈ и практически полным отсутствием ароматических, сернистых, азотистых и металлорганических соединений.

Сегодня в качестве катализаторов гидродеоксигенации используют Ni(Co)-Мо сульфидные системы, требующие для своей стабильной работы введения в реакционную среду соединений серы, что снижает преимущества получения дизельного топлива на основе растительных масел.

В данной работе представлены результаты исследования нанесенных Pt-содержащих катализаторов гидродеоксигенации, полученных с использованием индивидуальных и смешанных оксидных носителей на основе оксидов алюминия, циркония и бора (γ -Al₂O₃, ZrO₂, ZrO₂-Al₂O₃, B₂O₃-Al₂O₃, B₂O₃-ZrO₂).

Носители γ -Al₂O₃ и ZrO₂ получали прокаливанием псевдобемита промышленного производства и гидрата диоксида циркония соответственно. Гидрат диоксида циркония получали осаждением из раствора оксинитрата циркония. Носитель ZrO₂-Al₂O₃ синтезировали путем прокаливания смешанного гидроксида, полученного осаждением из раствора нитратных солей циркония и алюминия. Образцы носителей B₂O₃-Al₂O₃ и B₂O₃-ZrO₂ (20 мас. % B₂O₃) синтезировали путем смешения псевдобемита или гидроксида циркония с раствором ортоборной кислоты с последующим прокаливанием. Во всех случаях прокаливание проводили на воздухе при конечной температуре 550 (γ -Al₂O₃, B₂O₃-Al₂O₃) или 650°C (ZrO₂, ZrO₂-Al₂O₃, B₂O₃-ZrO₂). Для модифицирования платиной носители пропитывались водным раствором H₂PtCl₆, подвергались сушке и прокаливанию на воздухе при 500°C. Содержание платины в готовых катализаторах составляло 0.5 мас. %. Восстановительную обработку катализаторов в атмосфере водорода проводили при 500°C непосредственно перед проведением исследований их физико-химических или каталитических свойств.

Физико-химические свойства катализаторов были исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота, РФА, ТПВ H₂, ТПД-NH₃, ИК, ИК СО, ЭСДО, ПЭМВР. Каталитические испытания проводились на проточной установке в течение 20 часов в атмосфере водорода при температуре 380°C, давлении 4.0 МПа и массовой скорости подачи сырья 1.0 ч⁻¹. В качестве сырья использовали рафинированное подсолнечное масло.

Таблица 1. Текстурные и кислотные характеристики катализаторов

Катализатор	Удельная поверхность, м ² /г	Удельный объем пор, см ³ /г	Десорбция аммиака, мкмоль/г
Pt/B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	202	0.50	498

Pt/ γ -Al ₂ O ₃	179	0.48	326
Pt/B ₂ O ₃ -ZrO ₂	150	0.16	353
Pt/ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	67	0.15	187
Pt/ZrO ₂	59	0.14	212

Как видно из данных, представленных в табл. 1, катализаторы Pt/B₂O₃-Al₂O₃, Pt/ γ -Al₂O₃, Pt/B₂O₃-ZrO₂ обладают наиболее развитой пористостью и отличаются высоким уровнем содержания кислотных центров. По данным каталитических испытаний в присутствии данных систем достигается полная гидродеоксигенация растительного масла. На боратсодержащих катализаторах Pt/B₂O₃-Al₂O₃ и Pt/B₂O₃-ZrO₂ обеспечивается выход дизельной фракции до 87 мас. %. При этом наряду с н-алканами в состав продуктов входят значительные количества изо- и циклоалканов (27.2 и 58.2 мас. % соответственно, табл. 2), что должно положительно сказываться на низкотемпературных свойствах образующихся топливных компонентов. Последнее может быть связано с доминированием брэнстедовских кислотных центров на поверхности катализаторов Pt/B₂O₃-Al₂O₃ и Pt/B₂O₃-ZrO₂. Катализатор Pt/ γ -Al₂O₃, для которого характерен лююисовский тип кислотности, способствует формированию в качестве продуктов почти исключительно н-алканов (98.4 мас. % в составе дизельной фракции). Системы Pt/ZrO₂ и Pt/ZrO₂-Al₂O₃ в использованных условиях не обеспечивают полной гидродеоксигенации растительного масла.

Таким образом, показано, что в качестве эффективных катализаторов гидродеоксигенации растительных масел могут быть использованы нанесенные Pt-содержащие системы на основе оксида алюминия, боратсодержащих оксидов алюминия и циркония, отличающиеся развитыми текстурными и кислотными свойствами. При этом применение катализаторов Pt/B₂O₃-Al₂O₃ и Pt/B₂O₃-ZrO₂ предпочтительней из-за формирования изо- и циклоалканов - компонентов, потенциально обеспечивающих хорошие низкотемпературные свойства дизельного топлива.

Таблица 2. Углеводородный состав дизельных фракций (200 - 350°C), образующихся на катализаторах

Компонент	Pt/B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	Pt/B ₂ O ₃ -ZrO ₂	Pt/ γ -Al ₂ O ₃
	Содержание, мас. %		
додекан	0.2	0.9	0.1
тридекан	0.2	0.7	0.2
тетрадекан	0.2	0.6	0.2
пентадекан	3.4	4.0	6.1
гексадекан	2.7	3.1	1.8
гептадекан	42.1	23.3	71.0
октадекан	23.0	8.3	18.0
нонадекан	0.6	0.7	0.8
эйкозан	0.3	0.3	0.3
Сумма н-алканов	72.8	41.8	98.4
Сумма изоалканов и циклоалканов	27.2	58.2	1.6

РЕГУЛИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ЧАСТИЦ Pt В Pt/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРАХ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО.

Шутилов А.А., Зенковец Г.А.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева д.5
e-mail: alshut@catalysis.ru*

Оксид γ -Al₂O₃ является перспективным носителем в нанесенных оксидных и металлических катализаторах. Модифицирование γ -Al₂O₃ добавками оксида кремния приводит к изменению его микроструктуры, термостабильности, гидроксильного покрова [1]. Это оказывает определяющее влияние на морфологию частиц активного компонента в нанесенных катализаторах.

В работе изучено влияние микроструктуры γ -Al₂O₃, чистого и модифицированного добавками оксида кремния, на физико-химические и каталитические свойства нанесенных Pt/Al₂O₃ и Pt/(SiO₂-Al₂O₃) катализаторов в реакции окисления СО.

Методами РФА, HRTEM, ИК-спектроскопии показано, что модифицирование оксида алюминия добавками оксида кремния приводит к разупорядочению его структуры в результате стабилизации Si-OH групп в протяженных дефектах структуры γ -Al₂O₃.

При нанесении платины на γ -Al₂O₃, не содержащий добавок, формируются неоднородные по размерам и структуре частицы Pt. Частицы с $d \leq 5$ нм имеют регулярную структуру и округлую форму. Частицы с $d \geq 5$ нм являются наноструктурированными и состоят из сросшихся между собой более мелких частиц. В обоих случаях, наиболее развитой гранью, выходящей на поверхность, является грань (110). (рис.1)

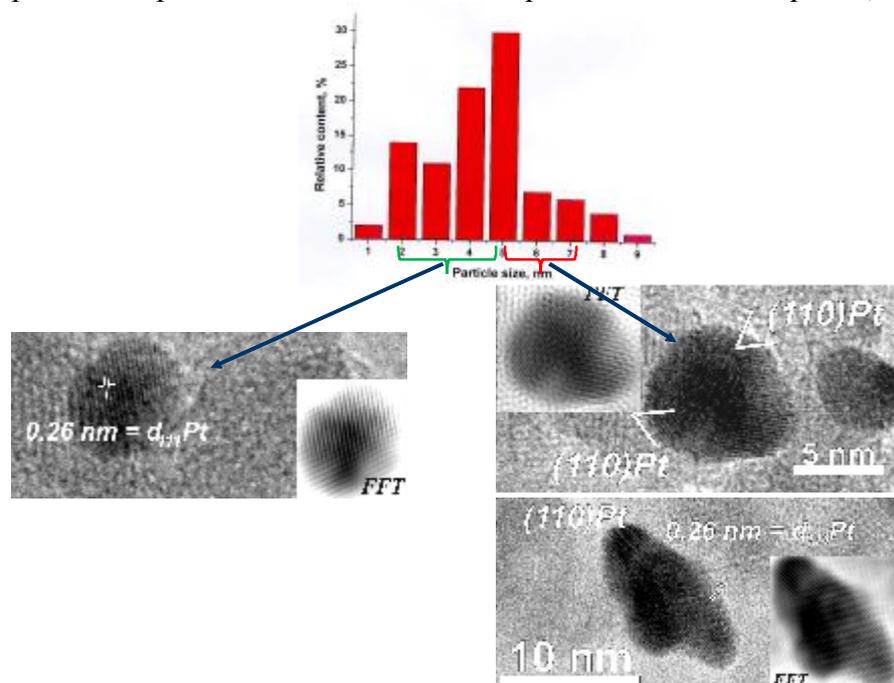


Рис. 1. Распределение по размерам, морфология и микроструктура частиц Pt на γ -Al₂O₃, не содержащем добавок.

При нанесении платины на γ - Al_2O_3 , модифицированный добавкой SiO_2 , на поверхности носителя формируются ограниченные частицы Pt с $d=2$ -3 нм с хорошо упорядоченной структурой и наиболее развитыми гранями (111) и (110). (рис.2)

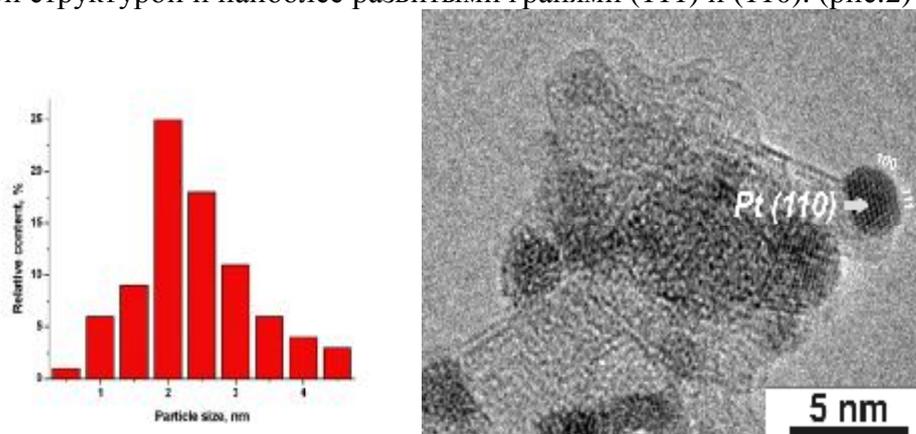


Рис. 2. Распределение по размерам, морфология и микроструктура частиц Pt на γ - Al_2O_3 , модифицированном добавкой SiO_2 .

Исследование каталитических свойств нанесенных 2% Pt/(SiO_2 - Al_2O_3) и 2% Pt/ Al_2O_3 катализаторов с различной микроструктурой Pt показывает, что в реакции окисления CO первый катализатор характеризуется значительно более высокой активностью. Это обусловлено различием в дисперсности и микроструктуре частиц нанесенной платины. (рис.3)

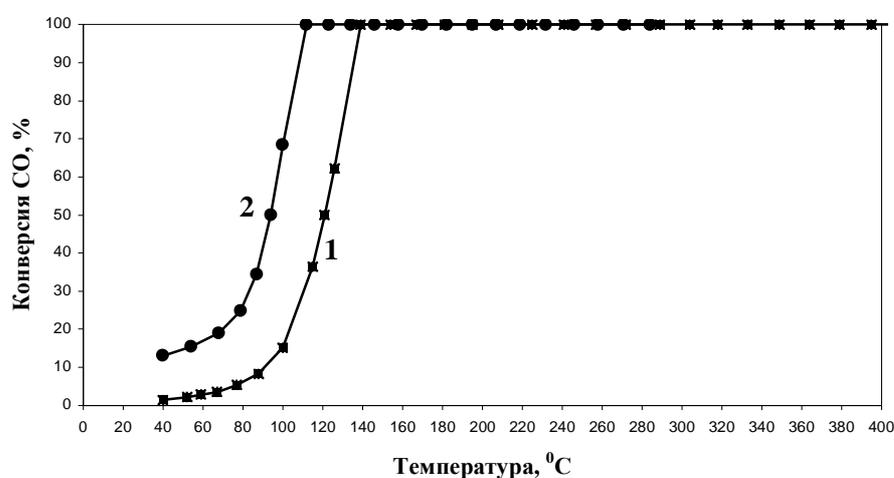


Рис. 3. Зависимость конверсии CO от температуры для катализаторов 2% Pt/ Al_2O_3 (1) и 2% Pt/(SiO_2 - Al_2O_3) (2)

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов междисциплинарного проекта СО РАН № 36 и Министерства образования и науки РФ (проект 2.1.1/729)

Авторы выражают благодарность Крюковой Г.Н. за исследования катализаторов методом ПЭМ.

Литература

1. А.А. Шутилов, Г.А. Зенковец, С.В. Цыбуля, В.Ю. Гаврилов, *Кинетика и катализ* 2012, **Т.53**, N1, С.128.



Химическая технология

ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПРЕИМУЩЕСТВА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА В МЕТАНОВО-ВОДОРОДНУЮ ГАЗОВУЮ СМЕСЬ ДЛЯ ПИТАНИЯ ЭНЕРГОУСТАНОВОК

Верниковская М.В.^{а,б,в}, Снытников П.В.^{а,б,в}, Кириллов В.А.^{а,б,в}, Собянин В.А.^{а,б}

^а *Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5*

^б *Новосибирский государственный университет», Новосибирск, ул. Пирогова, 2*

^в *Общество с ограниченной ответственностью «УНИКАТ», Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5*

Проблема переработки попутных нефтяных газов (ПНГ) на сегодняшний день является наиболее острой для нефтедобывающих компаний в связи с ужесточением эксплуатационных характеристик нефтедобывающего оборудования и увеличением штрафных санкций за выбросы загрязняющих газов, образующихся при сжигании ПНГ.

Основными направлениями, используемыми сегодня для переработки ПНГ являются:

- сбор, компримирование, транспортировка;
- компримирование и закачка в пласт;
- сжигание в энергетических установках для производства электрической и тепловой энергии;
- сжижение газов;
- физико-химическая переработка в жидкое топливо, полимерные материалы и т.д.

Однако не все вышеперечисленные направления могут быть применимы на нефтяных месторождениях, географическое расположение и ресурс добычи которых не оправдывает значительных капиталовложений в создание инфраструктурного обеспечения по транспортировке и нефтехимической переработке газа. Ярким примером является разработка месторождений Арктического шельфа и севера России, где из-за низкотемпературных климатических условий и удаленности от промышленных центров и городов транспортировка по газопроводу становится невозможной, а строительство заводов по переработке ПНГ на месте добычи – нерентабельным.

Наиболее приемлемым способом переработки ПНГ на нефтяном промысле не зависимо от дебита добычи энергоресурсов является его использование в энергетических установках для производства электрической и тепловой энергии. Данный способ характеризуется высокой экономической эффективностью, короткими сроками окупаемости капитальных вложений, снижением затрат на энергоснабжение самого промысла и обеспечением электроэнергией близлежащих коммунально-бытовых хозяйств. Однако прямое использование ПНГ в качестве топлива для энергетических установок (газопоршневых и газотурбинных) сопряжено с рядом проблем. Так, по сравнению с природным газом, ПНГ, как правило, содержит повышенное количество тяжелых углеводородов, которые снижают метановый индекс и повышают вероятность возникновения детонации в двигателе. Это, в свою очередь, приводит к нестабильной работе и возможному разрушению деталей двигателя. Также в связи с особенностями технологии добычи нефти случаются ее залповые выбросы в трубопровод подачи газа к энергетической установке, в результате чего возможна аварийная остановка установки и выход из строя генераторных установок [1]. Отдельную проблему представляет непостоянство состава ПНГ, который может быть подвержен существенным колебаниям с течением времени, иногда даже суток, что приводит к значительному снижению мощности [2] (20-50 % от номинальных характеристик) работы энергоустановок. Поэтому совершенствование способов и средств подготовки ПНГ, направленных на повышение надежности, экономичности и экологических показателей

автономных энергетических установок, следует рассматривать как одну из важнейших задач разработки ресурсо- и энергосберегающих технологий.

Для решения проблем предварительной подготовки предложена технология каталитической паровой конверсии углеводородных компонентов ПНГ с получением метаново-водородной смеси, которая может быть использована в качестве топлива для энергоустановок. При практической реализации технологии в конструктивную схему установки добавляется каталитический реформер, в котором осуществляется превращение ПНГ в метаново-водородную смесь. При работе на метаново-водородной смеси двигатель достигает номинальных характеристик по мощности, работает в стабильном режиме и обеспечивает в выхлопных газах заданные показатели по содержанию CO, CH, O₂.

Целесообразность коммерческого применения данной технологии определяется соотношением между разницей стоимости совокупной годовой продукции, полученной при коммерческой утилизации попутных нефтяных газов и эксплуатационных годовых расходов на мероприятие к капитальным вложениям в осуществление мероприятия.

Для сравнительного анализа и определения экономической эффективности и целесообразности коммерческого применения технологии были проведены расчеты для трех видов энергоустановок разных производителей (Perkins (Англия), Waukesha (США), Deutz (Германия)) с номинальной мощностью около 1000 кВт, работающих на трех разных видах топлива: природный газ, ПНГ, конвертированная метаново-водородная смесь. Результаты расчетов показали, что годовая прибыль выше и срок окупаемости капитальных вложений значительно быстрее для энергетических установок, оснащенных каталитическим реформером ПНГ, по сравнению с установками, работающими непосредственно на ПНГ. Это достигается увеличением срока службы энергоустановок, увеличением времени между капитальными ремонтами и достижением номинальных мощностных характеристик.

Таким образом, технология предварительной конверсии попутного нефтяного газа в метаново-водородную газовую смесь для дальнейшего использования в энергоустановках позволяет не только улучшить экологическую обстановку в районе нефтепромысла, но и повысить эффективность экономической деятельности предприятий по добыче нефти и газа.

Благодарности

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России 2009-2013» (государственный контракт №Р1015), и ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники» (государственный контракт №16.516.11.6006).

Литература

1. Агапов Р.В., Калинин А.Н. *6 МВт на попутном нефтяном газе/ Турбины и дизели. - сентябрь-октябрь, 2008.*
2. Снытников П.В., Кириллов В.А., Собянин В.А., Беляев В.Д., Кузин Н.А., Киреенков В.В., Амосов Ю.И., Полянская Т.В., Попова М.М., Потемкин Д.И. *Устройство переработки попутных нефтяных газов/ Патент RU 99779, 2010.*

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИЦЕОЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ БЕТА/МОРДЕНИТ (ВЕА/MOR)

¹*Гизетдинова А.Ф.,* ²*Скорникова С.А.,* ²*Колесников С.С.,* ¹*Целютина М.И.*

¹*ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», Ангарск
665830, Российская Федерация, Иркутская область, г. Ангарск* *ОАО АЗКуОС*
GizetdinovaAF@anhk.rosneft.ru

²*Иркутский государственный технический университет, г. Иркутск*
Zeolite@mail.ru

Синтетические цеолиты структурных типов бета (ВЕА) и морденит (MOR) широко используются в качестве кислотных катализаторов в химической и нефтехимической промышленности, благодаря своим каталитическим свойствам, таким как большая площадь поверхности, регулируемый размер пор, кислотность, высокая термическая стабильность, устойчивость к коксообразованию.

Так как данные цеолиты обладают похожей (родственной) структурой и кристаллизуются из гелей близкого состава с использованием в качестве структурообразующего компонента бромид тетраэтиламмония (ТЕАВr) или гидроксида тетраэтиламмония (ТЕАОН) то, в некоторых случаях, в зависимости от условий, результатом синтеза является формирование смешанных цеолитных кристаллов.

Однако, вследствие сложности в регулировании соотношения фаз цеолитов ВЕА и MOR, применение подобных бицеолитных материалов в каталитических процессах до недавнего времени не вызывало существенного интереса. Между тем, благодаря оптимальной кислотности и пористой структуре, такие композиты, полученные «однократным синтезом», могут представлять большой интерес в качестве катализаторов процессов, где используются чистые фазы цеолитов ВЕА и MOR.

Исходные натриевые формы цеолитов получены гидротермальной кристаллизацией алюмосиликатного геля состава $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{TEABr} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $x=3-7$, $y=7-10$, $z=10-25$, $n=500-600$, в качестве структурообразующего компонента использовали бромид тетраэтиламмония. рН исходного алюмосиликатного геля варьировали в интервале 12,5-13,5 ед. Синтез проводили при температуре 130-140 °С и аутогенном давлении в течение 120-140 часов. Аммонийные формы образцов получены ионным обменом с раствором нитрата аммония концентрации 30 г/дм³ при температуре 70-80 °С в течение 3 часов.

Получены образцы кристаллического материала, соответствующие следующему фазовому составу: образец №1 – ВЕА + MOR (1:2), образец № 2 – 100% ВЕА и образец № 3 – ВЕА + MOR (10:1).

Образцы исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, дериватографии, химического анализа. Пористая структура полученных цеолитов описана методом низкотемпературной адсорбции азота. Рентгенограммы полученных образцов представлены на рисунке 1. Изотермы адсорбции-десорбции приведены на рисунке 2. Химический состав образцов указан в таблице 1.

Установлено, что с увеличением рН реакционной смеси от 12,6 до 13,5 содержание фазы морденита возрастает до 70%. Таким образом, регулируя состав и общую щелочность исходного алюмосиликатного геля, можно регулировать соотношение фаз в кристаллическом бицеолитном материале.

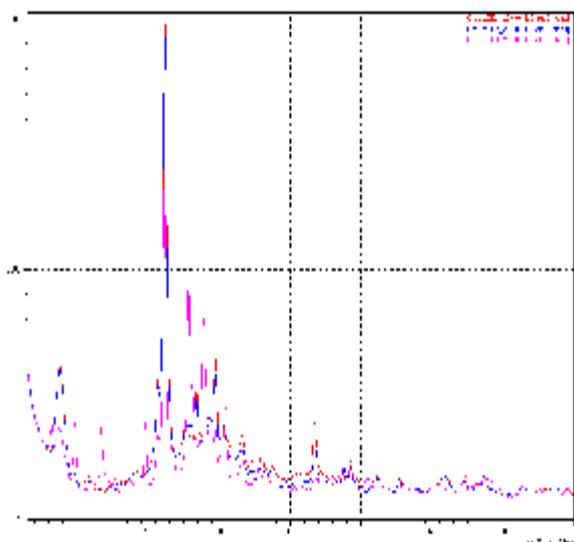


Рис. 1. Рентгенограммы образцов цеолита

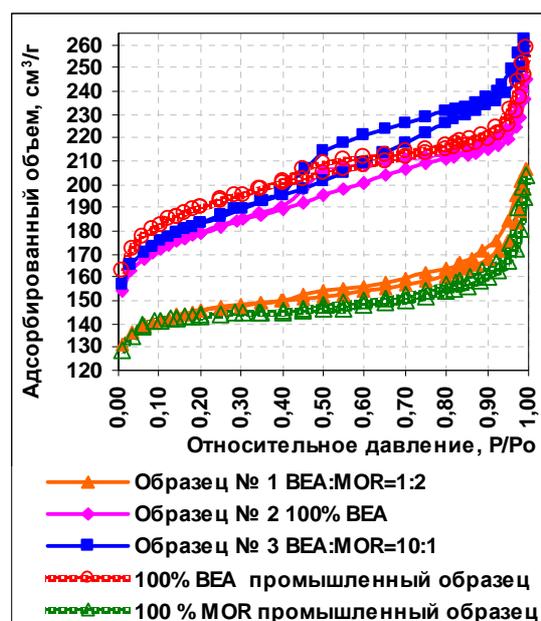


Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции

Таблица 1 – Химический состав полученных образцов цеолита

	Образец №1	Образец №2	Образец №3
Силикатный модуль исходного алюмосиликатного геля	20	25	20
pH реакционной смеси, ед.	13,5	12,6	13,0
Фазовый состав	BEA + MOR (1:2)	BEA	BEA + MOR (10:1)
Массовая доля Na ₂ O, в пересчете на прокаленный при 650 °С, %	0,2	0,1	0,1
Массовая доля Al ₂ O ₃ , в пересчете на прокаленный при 650 °С, %	11,3	8,0	11,0
Массовая доля SiO ₂ , в пересчете на прокаленный при 650 °С, %	86,2	84,3	87,2
Силикатный модуль цеолита по данным хим. анализа	13,0	17,9	13,5
Статическая емкость, см ³ /г			
- по парам воды	0,14	0,16	0,16
- по парам гептана	0,19	0,31	0,31

Данные цеолиты, представляющие собой генетические смеси цеолитов структурных типов BEA и MOR, и, следовательно, обладающие комплексными свойствами цеолитов обоих структурных типов, могут представлять интерес в реакциях, протекающих на катализаторах, синтезированных на основе чистых фаз цеолитов BEA и MOR (изомеризация легких парафиновых углеводородов, изомеризация бензиновых фракций, гидроизомеризация парафинов).

РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ГИДРОТРОПНОГО СПОСОБА ПЕРЕРАБОТКИ НЕТРАДИЦИОННЫХ ВИДОВ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Денисова М.Н.

*Федеральное государственное бюджетное Учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук
659322, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, aniram-1988@mail.ru*

В литературе встречается описание проведения гидротропной делигнификации с применением растворов ксилосульфоната, бензоата и толуолсульфоната натрия различной концентрации. Гидротропная варка подходит для обработки всех видов древесины, а также для недревесного растительного сырья, однако данные о применении этого способа для варки однолетних растений единичны и разрозненны. Повышенный интерес в последние годы к переработке нетрадиционного целлюлозосодержащего сырья делает работу актуальной.

Целью работы является разработка физико-химических основ гидротропного способа переработки нетрадиционных видов целлюлозосодержащего сырья.

В данной работе проведены исследования влияния режимов гидротропной варки на качественные показатели полученной целлюлозы, с выбором оптимальных режимов делигнификации для недревесных видов сырья, на примере мискантуса, предоставленного Институтом цитологии и генетики СО РАН.

Химический состав мискантуса: массовая доля (м.д.) целлюлозы (по Кюршнеру) составила 57,4 %, м.д. лигнина – 19,1 %, м.д. золы – 3,9 %.

Анализ литературных данных показал, что оптимальными условиями варки однолетних растений являются температура 160 °С, продолжительность – 3 ч, концентрация гидротропного раствора – 30-40 %.

В качестве гидротропного раствора в данной работе использовался 30 %-ный раствор бензоата натрия. Делигнификацию проводили в автоклаве.

На первом этапе была проведена гидротропная варка с модулем 1:15 при температуре 160 °С в течение 3 ч [1]. Получена техническая целлюлоза (ТЦ) с выходом 52,0 %, м.д. целлюлозы – 88,9 %, м.д. лигнина – 10,5 %, м.д. золы – 2,1 %.

Оптимизация модуля. При уменьшении модуля варки с 1:15 до 1:8 наблюдалось оседание бензойной кислоты на волокно целлюлозы, что негативно сказывалось на качестве получаемой целлюлозы. Для предотвращения закисления варочного раствора была введена стадия предгидролиза, которая позволила удалить экстрактивные вещества и частично гидролизовать гемицеллюлозы.

Оптимизация температуры и продолжительности предгидролиза. Предгидролиз проводили в диапазоне температур 140-220 °С (с интервалом 20 °С) в течение 1 ч, по следующему режиму: подъем температуры до заданной – 40-45 мин, выдержка при заданной температуре – 1 ч. В результате получили лигноцеллюлозу (ЛЦ). С повышением температуры предгидролиза наблюдается снижение выхода ЛЦ с 69,2 % до 48,8 %, это связано с гидролизом гемицеллюлоз до олигосахаридов, растворимых в гидротропном растворе. Одновременно протекает конденсация низкомолекулярных продуктов в полимеры нерегулярного строения, на что указывает повышенное содержание лигнина в полученных образцах (до 49,4 %). При повышении температуры предгидролиза наблюдается увеличение м.д. золы от 1,9 % до 4,9 %.

Проведены эксперименты по предгидролизу без выдержки при температурах 140-200 °С. Предгидролиз вели по следующему режиму: подъем температуры до заданной – 40-45 мин, отключение нагрева. Выход ЛЦ снижается при повышении температуры предгидролиза от 75,9 % до 47,9 %. Оптимальнее всего проводить предгидролиз без выдержки

при температуре не выше 160 °С, так как при температурах 180 °С и выше лигнин образует структуры, нерастворимые в гидротропном растворе.

Оптимизация температуры и продолжительности варки. Гидротропная варка ЛЦ в течение 1 ч при 160 °С дает ТЦ с выходом 40,2-49,3 %. При гидротропной варке в течение 3 ч (предгидролиз без выдержки) выход ТЦ ниже, чем при гидротропной варке в течение 1 ч, что говорит о влиянии времени варки на степень делигнификации. М.д. лигнина выше (14,8-46,0 %) в образцах, предгидролизированных в течение 1 ч. М.д. золы в ТЦ составляет 2,2-4,5 %.

Выход ТЦ из мискантуса в образцах, полученных при предгидролизе 140 °С, 160 °С без выдержки и гидротропной варке в течение 1 и 3 ч, составляет 45,9-49,3 %, м.д. целлюлозы – 89,1-91,2 %, м.д. лигнина – 13,8-15,1 %, м.д. золы – 2,8-3,0 % [2].

Лигнин. Для выделения лигнина варочный раствор разбавили двумя объемами воды, образовавшийся выпавший лигнин отфильтровали, промыли и высушили. Масса воздушно-сухого лигнина, выделенного после одного цикла варки, составила 30-80 г. ИК-спектр гидротропного лигнина позволяет идентифицировать его именно как лигнин.

Оптимальные условия гидротропной делигнификации (предгидролиз 140-160 °С без выдержки, гидротропная варка 1 и 3 ч) были применены для получения ТЦ из плодовых оболочек овса (ПОО).

Химический состав ПОО: массовая доля (м.д.) целлюлозы (по Кюршнеру) составила 47,1 %, м.д. лигнина – 18,6 %, м.д. золы – 4,6 %.

Выход ТЦ из ПОО в образцах, полученных при предгидролизе 140 °С, 160 °С без выдержки и гидротропной варке в течение 1 и 3 ч, составляет 59,3-76,9 %, м.д. целлюлозы – 64,2-73,8 %, м.д. лигнина – 14,4-15,2 %, м.д. золы – 4,2-5,1 % [3].

Из проделанной работы можно сделать следующий вывод: разработаны физико-химические основы гидротропного способа переработки нетрадиционных видов целлюлозосодержащего сырья. Введена стадия предгидролиза, позволяющая предотвратить закисление варочного раствора. Выбраны оптимальные условия предгидролиза. Получены гидротропные ТЦ из мискантуса и ПОО и гидротропные лигнины, соответственно.

Практическое преимущество процесса состоит в том, что гидротропная варка может проводиться в любом автоклаве, при этом отработанные варочные растворы не образуют токсичных отходов и не требуют утилизации, вследствие того, что варочный раствор можно регенерировать и использовать повторно.

Гидротропный способ переработки растительного сырья позволяет получить одновременно два полимера: целлюлозу и лигнин. Гидротропная целлюлоза характеризуется высокой степенью полимеризации ввиду отсутствия деструктирующего фактора. Лигнин, экстрагированный из растительного материала при помощи гидротропного растворителя по химическому строению близок к нативному полимеру.

Литература

1. Р.Ю. Митрофанов, В.В. Будаева, М.Н. Денисова, Г.В. Сакович, *Журн. Химия растительного сырья* 2011, **1**, 25.
2. М.Н. Денисова, Р.Ю. Митрофанов, В.В. Будаева, О.С. Архипова, *Журн. Ползуновский вестник* 2010, **4**, 198.
3. М.Н. Денисова, *Журн. Ползуновский вестник* 2011, **4**, 236.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ФОРМ ИБУПРОФЕНА МЕТОДОМ СУБЛИМАЦИОННОЙ СУШКИ ЗАМОРОЖЕННЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМАХ С КЛАТРАТООБРАЗОВАНИЕМ

Е.Г. Зевак, А.Г. Огиенко, Е.В. Болдырева, В.В. Болдырев, А.Ю. Манаков, А.А. Огиенко, С.А. Мызь, А.С. Юношев

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск
ГОУ ВПО Новосибирский государственный университет, НОЦ “Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии”, г. Новосибирск*

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск

Институт цитологии и генетики СО РАН, г. Новосибирск

Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, г. Новосибирск

katerinazevak@gmail.com

Увеличение биодоступности лекарственных препаратов (ЛП) за счет улучшения их динамики растворения – чрезвычайно важная и актуальная задача для фармацевтической науки. Известно, что микронизация твердых ЛП приводит к повышению их скорости растворения и растворимости вследствие увеличения соотношения поверхность – объем и увеличения радиуса кривизны [1]. Однако, малая растворимость в воде исходных субстанций ЛП существенно ограничивает использование методов распылительной либо сублимационной сушки вследствие необходимости испарения в ходе процесса больших объемов растворителей, либо удаления большого количества льда сублимацией, что приводит к существенному увеличению времени процесса и большим энергозатратам на единицу массы продукта. Ибупрофен – широко используемый ненаркотический анальгетик, оказывающий также противовоспалительное и жаропонижающее действие, обладает крайне малой растворимостью в воде.

На основании дифракционных исследований процессов, происходящих при отжиге замороженных растворов в системах ибупрофен - легкокипящая жидкость (1,4-диоксан, ацетон) - вода, нами предложен новый способ получения высокодисперсного ибупрофена, основанный на сублимационной сушке замороженных растворов ибупрофена в указанных смесях растворителей. Использование данных смесей приводит к увеличению растворимости ибупрофена в рабочих растворах; кроме того, образование клатратных гидратов кубической структуры II при низких температурах в соответствующих двойных системах дает возможность проводить вакуумную сушку в условиях, когда в широком интервале концентраций и температур сосуществуют только твердые фазы. Образцы ибупрофена, полученные по нашему способу, представляют собой чрезвычайно легкие пушистые порошки. По данным сканирующей электронной микроскопии, они представляют собой совокупность плоских (толщиной менее 300 нм.) частиц размерами 1-10 мкм., объединенных в агломераты размерами 30-100 мкм (рис. 1). Показано, что образцы, полученные предложенным методом, обладают более высокой скоростью растворения, чем исходная субстанция благодаря существенному уменьшению размера частиц (удельная площадь поверхности: $2.58 \pm 0.11 \text{ м}^2/\text{г}$ (наш препарат); $0.05 \pm 0.01 \text{ м}^2/\text{г}$ (исходная субстанция)). Таким образом, разработка способа микронизации ибупрофена делает возможным создание быстрорастворимых лекарственных форм в виде суспензий, что является важным требованием для болеутоляющих и жаропонижающих средств для маленьких детей.

Авторы благодарят ОАО «Татхимфармпрепараты» за любезно предоставленную субстанцию ибупрофена. Работа была выполнена при поддержке грантов CRDF (RUX0-008-NO-06), Интеграционного проекта № 109 СО РАН, Министерства образования РФ (2.2.2.2.340), РФФИ (11-03-12114-офи-м-2011), программ Президиума РАН «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов» 21.44 и ОХНМ

"Супрамолекулярная химия" 5.6.4., ГК № 14.740.11.1023 Министерства образования и науки РФ.

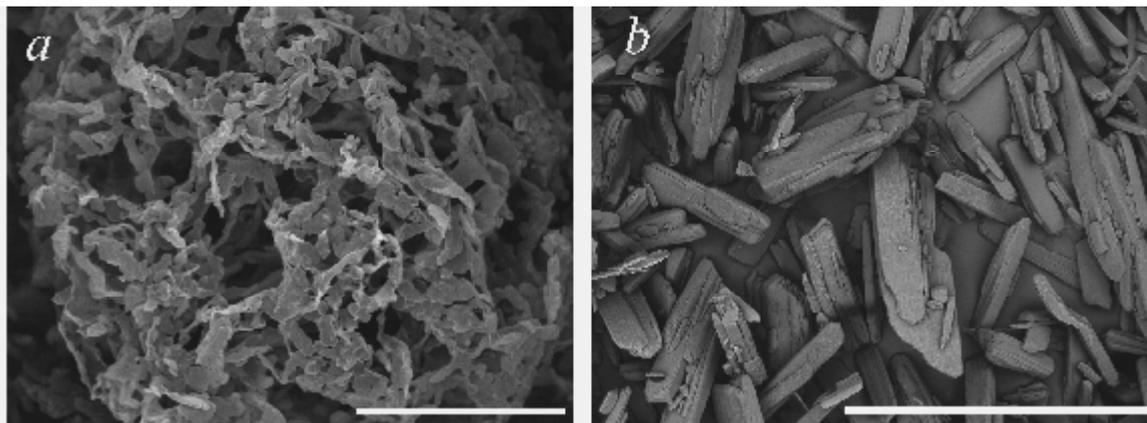


Рисунок 1. СЭМ изображения ибупрофена: *a*-образец полученный предложенным методом, *b* – исходная субстанция. Масштабный отрезок: *a* - 50 мкм.; *b* - 500 мкм

Литература

- 1) Dokoumetzidis A., Macheras P. A century of dissolution research: From Noyes and Whitney to the Biopharmaceutics Classification System, *Int. J. Pharm.*, 321 (2006) 1

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ МОТОРНОГО ТОПЛИВА ИЗ МАЗУТА ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ

Козлов В.В., Восмерилов А.В.

634021, Россия, г.Томск, Проспект Академический, 4

Дефицит ископаемого углеводородного сырья приводит к необходимости углубления переработки нефти. Это означает, что полученный при перегонке нефти мазут и гудрон будут использоваться в производстве моторных топлив, а не в качестве котельного топлива и дорожных материалов.

Вовлечение в переработку тяжелых нефтей влечет за собой необходимость разработки новых нетрадиционных технологий переработки ее компонентов [1, 2].

В качестве сырья для крекинга выбран мазут нефти Усинского месторождения: плотность – 976, 5 кг/м³, вязкость – не течёт, содержание смол – 37,0 %, асфальтенов – 8,1 %.

Процесс крекинга проводили в стальном герметичном реакторе объемом 10 см³ в периодическом режиме. Температура процесса 450 оС, давление – 0,5 МПа. Реактор нагревался со скоростью 15-20 град/мин до заданной температуры и выдерживался в течение 2 часов, после чего быстро охлаждался до температуры 25 оС.

В качестве катализаторов для процесса крекинга использовались цеолиты различных типов: ZSM-5, β , Y, M. Количество катализатора составляло 10,0 % масс.

Изучение продуктов крекинга мазута проводилось методом термогравиметрического анализа и газовой хроматографии. Установлены оптимальные условия и продолжитель-

ность процесса каталитического крекинга, определено оптимальное содержание катализатора в реакционной смеси.

Изучение фазового состава продуктов термолиза мазута показало, что тип цеолита в качестве катализатора оказывает существенное влияние на выход и распределение продуктов крекинга, определен состав бензиновой фракции.

В работе изучено влияние различных типов цеолитов на выход светлых топливных фракций в процессе каталитического крекинга мазута тяжелой усинской нефти. Несмотря на высокое содержание в исходном сырье смол и асфальтенов высокой активностью обладают цеолиты γ и β . Выход легкого и среднего дистиллята составил 61,0 и 59,0 % для цеолитов γ и β соответственно. Их высокая активность обусловлена, прежде всего, сильной кислотностью и большим диаметром пор, позволяющим проникать крупным молекулам углеводородов к внутренней активной поверхности цеолита.

Литература

1. Дмитриев Д.Е., Головки А.К. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2009. – №2. – С.9-14.
2. Дмитриев Д.Е., Головки А.К. // Нефтехимия. – 2010. Т.50, №2. – С.118-125.

СИНТЕЗ НОВЫХ ХИРАЛЬНЫХ ДИАМИНОВ ДИТЕРПЕНОВОГО РЯДА

Конев В.Н., Хлебникова Т.Б., Пай З.П.

*¹Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)
konevv@catalysis.ru*

Синтез веществ в энантио- и диастереомерно чистой форме имеет важное значение, так как стереоизомеры различаются по воздействию на живые организмы. Самым эффективным способом получения оптически активных соединений в индивидуальном виде является асимметрический катализ, поскольку необходимо лишь небольшое количество хирального индуктора для получения необходимого количества продукта. Диамины в виде индивидуальных стереоизомеров успешно применяются не только как органические катализаторы [1], но и в качестве лигандов металлокомплексных соединений. Одним из основных способов получения хиральных индукторов является синтез из ахиральных соединений. Присутствие в схеме синтеза стадии разделения на отдельные энантиомеры значительно влияет на стоимость конечных продуктов. Другим подходом к синтезу хиральных катализаторов является стереоспецифичная модификация природных соединений, которые в своей молекуле уже содержат стереогенные центры.

Синтез новых оптически чистых диаминов проводили из метилового эфира доступного природного дитерпена левопимаровой кислоты **1** (рис. 1). При нагревании метиллевопимарата с фумаровой кислотой образовалась фумаропимаровая кислота, из которой после реакции Курциуса стереоспецифично образовался новый хиральный диамин **2** [2]. Дальнейшее взаимодействие полученного диамина **2** с различными альдегидами привело к образованию иминов, которые были восстановлены боргидридом натрия в соответствующие диамины **3-6** (рис. 1). Полученные соединения могут быть использованы в качестве органических катализаторов гомогенных асимметрических реакций образования углерод-углеродной связи.

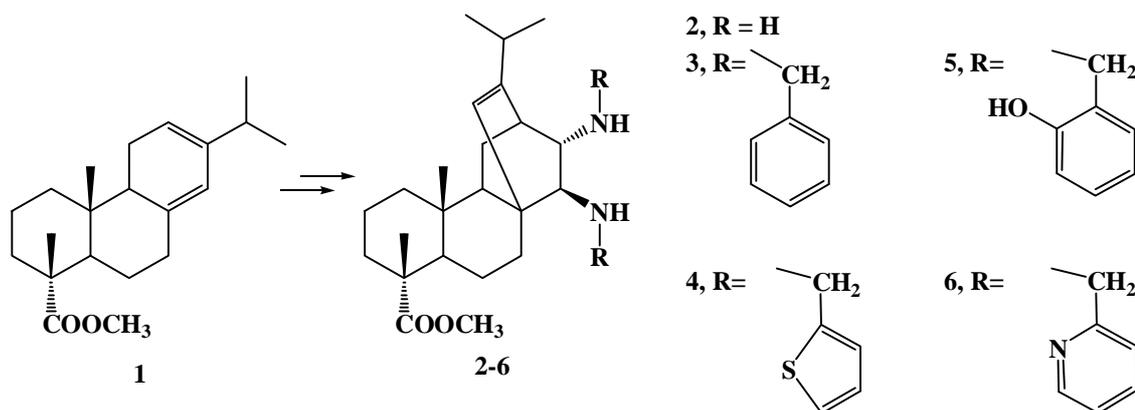


Рис. 1. Новые хиральные диамины дитерпенового ряда.

Литература

1. Y.Q. Yang, G. Zhao, *Chem. Eur. J.* 2008, **14**, 10888.
2. В.Н. Конев, Т.Б. Хлебникова, З.П. Пай, *Хим. в интересах уст. разв.* 2011, **19**, 165.

ИНИЦИИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЖЕЛЕЗА В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА

Котлова Е.С., Гришин Д.Ф.

603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина 23/5, Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского
kotlena@ichem.unn.ru

Полиакрилонитрил (ПАН) и сополимеры на его основе широко применяются в производстве карбоцепных синтетических и углеродных волокон. Необходимым условием синтеза ПАН, удовлетворяющего требованиям высокой производительности специальных видов ПАН волокон, является полимер акрилонитрила высокой молекулярной массы с низкой полидисперсностью.

Известно, что условия синтеза главным образом определяют важнейшие параметры полимера - его микроструктуру, регулярность и молекулярно-массовые характеристики. В настоящее время использование комплексов переходных металлов в синтезе высокомолекулярных соединений позволяет эффективно контролировать протекание радикальной полимеризации и синтезировать полимеры с заданным комплексом свойств и характеристик.

В настоящей работе исследована каталитическая активность систем на основе карбонильных комплексов железа $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ и $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ в комбинации с четыреххлористым углеродом в полимеризации АН.

Установлено, что использование систем на основе димерного производного $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ и CCl_4 позволяет проводить полимеризацию акрилонитрила (АН) до глубоких конверсий (>80%) в среде полярных растворителей (ДМСО, ДМФА, этиленкарбонат) в температурном интервале 50-70°C. Выявлено, что введение металлокомплекса в полиме-

ризационную систему позволяет снять автоускорение, характерное для процессов радикальной полимеризации.

Немаловажную роль на протекание синтеза **ПАН** и молекулярно-массовые характеристики образцов оказывает концентрация растворителя ($[АН] = 4-6 \text{ М}$) и его природа. Показано, что проведение полимеризации **АН** в растворе **ДМСО** и этиленкарбоната позволяет синтезировать полимеры значением **ММ** порядка $(30-60) \cdot 10^3$, в тоже время использование **ДМФА** в качестве растворителя снижает скорость процесса и приводит к образованию **ПАН** **ММ** $(15-25) \cdot 10^3$.

Оценено влияние на молекулярно-массовые характеристики синтезируемого **ПАН** введения в иницирующую систему восстановителя (аскорбиновая кислота) и варьирования относительного содержания **CCl₄** (0.0625-0.50 мол%) в ее составе. Все образцы **ПАН** характеризуются унимодальным **ММР**, однако оно остается достаточно широким ($M_w/M_n \geq 2.0$).

Данный факт, очевидно, связан с особенностью влияния полярных сред растворителя и нитрильных групп мономера на взаимодействие $[CpFe(CO)_2]_2$ с галогенорганическим соединением на стадии иницирования процесса и последующей возможностью образования галогенсодержащего комплекса **CpFe(CO)₂Cl**, который в дальнейшем так же принимает участие в полимеризации.

В этой связи исследована иницирующая способность хлорсодержащего производного **CpFe(CO)₂Cl** в полимеризации **АН** в аналогичных условиях. Установлено, что в присутствии радикальных инициаторов (**CCl₄**, **ДАК**) введение **CpFe(CO)₂Cl** (0.0625-0.125 мол.%) позволяет получать **ПАН** меньшей **ММ**, однако время полимеризации значительно увеличивается по сравнению с использованием биядерного металлокомплекса. Выявлено, что использование **ДАК** в иницировании процесса по сравнению с **CCl₄** приводит к увеличению скорости полимеризации и степени превращения мономера вне зависимости от используемого растворителя (**ДМСО**, **ДМФА**). Стоит так же отметить, что на значения **ММ** **ПАН** выбор инициатора не оказывает существенного влияния, в результате образуется полимер **ММ** $(20-30) \cdot 10^3$.

Таким образом, предложены эффективные иницирующие системы на основе циклопентаденильных комплексов железа и радикальных инициаторов, которые позволяют проводить полимеризацию **АН** с достаточно высокими скоростями до глубокой конверсии мономера. Использование изучаемых систем позволяет модифицировать молекулярно-массовые характеристики **ПАН**, синтезируемого в условиях радикального иницирования путем варьирования качественного и количественного состава иницирующей композиции. Кроме того, показано, что при проведении полимеризации выбор растворителя и его концентрация играет определяющую роль в формировании **ПАН** определенной молекулярной массы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №11-03-00074) и Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА КАЧЕСТВО СЕРНОЙ КИСЛОТЫ, ПРОИЗВОДИМОЙ ИЗ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ПРЕДПРИЯТИЙ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ И НЕФТЕХИМИИ

Н.В. Левин, В.В. Игин, Ю.В. Филатов, А.А. Жукова

ОАО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектфунгицидам им. проф. Я.В. Самойлова (ОАО «НИУИФ»)

В последнее время на ряде нефтеперерабатывающих и металлургических предприятий в России и СНГ, производящих серную кислоту из отходящих газов производств, произошло снижение качества товарной продукции. Для нефтеперерабатывающих предприятий это выразилось в увеличении содержания оксидов азота в серной кислоте [1], для предприятий цветной металлургии, в образовании нерастворимых взвесей повышающих мутность продукционной кислоты. В обоих случаях основной причиной снижения качества серной кислоты является изменение состава исходного сырья, перерабатываемого на этих предприятиях, в частности увеличение содержания элементоорганических соединений в нефти и колебания содержания соединений фтора и хлора в цинковых и медных рудах. Производство серной кислоты в этих отраслях народного хозяйства неуклонно растет, поэтому возникает необходимость поисков устойчивых путей сбыта продукции, что в свою очередь налагает жесткие требования на ее качество.

С целью выявления факторов, влияющих на качество производимой продукционной кислоты и разработки эффективных технологических решений, устраняющих данные факторы, были проведены обследования ряда сернокислотных систем, работающих на отходящих газах предприятий нефтепереработки и цветной металлургии.

Сернокислотные системы, работающие на отходящих газах предприятий нефтепереработки

В ходе проведенных исследований было установлено, что основным источником повышенного содержания оксидов азота в сернокислотных системах «мокрого» катализа является аммиак, содержащийся в сероводородном газе, подающемся на сжигание [2].

Выявлено, что окисление монооксида азота (II), образовавшегося в процессе сжигания сероводородного газа происходит в контактном узле сернокислотных систем на ванадиевом катализаторе. Окисление более активно протекает на последних слоях контактной массы и достигает практически равновесных величин. Показано, что степень окисления NO в основном определяется температурой газа на выходе из контактного аппарата. При этом данный факт подтвержден для систем как с одинарным так и с двойным контактированием [3].

На основе количественного анализа распределения азотсодержащих примесей по технологическому тракту производства серной кислоты получено уравнение, позволяющее рассчитать концентрацию оксидов азота в продукционной серной кислоте.

Показано, что образование концентрированной серной кислоты красного цвета в процессе «мокрого» катализа обусловлено присутствием моонитрозильного комплекса железа $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$. Получены данные о термической устойчивости комплекса. На основании спектров КР сделано заключение о природе связи Fe - NO в комплексе [4].

На основе полученных экспериментальных и расчетных данных разработана технология для снижения содержания оксидов азота в продукционной серной кислоте. При реализации данных решений обеспечивается снижение содержания оксидов азота в продукционной кислоте до концентрации 0,00005 % мас. (уровень регламентированный для кислоты серной контактной улучшенной по ГОСТ 2184-77 и кислоты «марки К» по ТУ 113 – 08 – 617 – 87») [2].

Сернокислотные системы, работающие на отходящих газах предприятий цветной металлургии

В ходе проведенных исследований и количественного анализа распределения примесей по тракту сернокислотной системы было выявлено, что основной причиной снижения прозрачности продукционной серной кислоты является содержащийся в ней мелкодисперсный SiO_2 .

Основным источником SiO_2 являются брызги промывных кислот, выносимые с газом из промывного отделения.

Дополнительными источниками SiO_2 в сернокислотной системе являются высокотемпературное гомогенное взаимодействие SiF_4 с SO_3 , протекающее с образованием SiO_2 и фторида сульфурита [5], а также разрушение насадки абсорбционных башен под действием HF , выделившегося в газовую фазу при контакте брызг, выносимых из промывного отделения, с концентрированной серной кислотой [6].

На основе полученных экспериментальных и расчетных данных разработаны технологические решения, позволяющие практически полностью удалить SiO_2 из продукционной кислоты, тем самым значительно увеличив ее потенциальный рынок сбыта.

Литература:

1. Игин В. В., Филатов Ю. В., Суцев В. С., Жукова А. А., Михайличенко А. И., Левин Н. В., Химическая технология, 2009, **5**, 260.
2. N. V. Levin, A. A. Zhukova, V. V. Igin, Yu. V. Filatov, V. S. Sushchev, Sulphur 2009 International Conference, Vancouver, 2009, P. 1-10.
3. Левин Н.В., Игин В.В., Филатов Ю. В., Суцев В. С., Жукова А. А., Химическая техника, 2010, **8**, 22
4. Левин Н. В., Михайличенко А. И., Жукова А. А., Аверин А.А. Сборник материалов международной научно-практической конференции «Сера и серная кислота – 2010», 2010, С. 120 – 125.
5. Перезолова Л.Г., Коновалов В.А., Дерюжкина В.И., Мухленов М.П., ЖПХ, 1984, **2**, 411.
6. Резницкий И.Г., Добросельская Н.П. «Производство серной кислоты из отходящих газов». М., Металлургия, 1983. - 136 с.

СИНТЕЗ ЭПОКСИСОЕДИНЕНИЙ ИЗ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

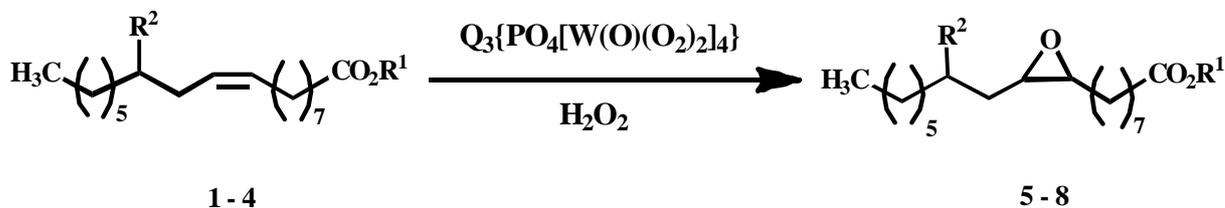
Матцат Ю.В., Хлебникова Т.Б., Пай З.П.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090, г. Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 5
july@catalysis.ru*

В настоящее время актуальна проблема комплексной переработки возобновляемого сырья, в частности отходов целлюлозно-бумажной и лесохимической промышленности. Такие природные соединения, как жирные кислоты и терпеноиды, в достаточном количестве выделяемые из хвойных, ландшафтных и культивируемых растений, являются удобными объектами для окислительных трансформаций с получением практически ценных эпоксидов и алифатических карбоновых кислот. Использование пероксида водорода в качестве окислителя и каталитических систем на основе пероксополиоксометаллатов в сочетании с четвертичными аммониевыми катионами является перспективным направлением для получения эпоксисоединений из доступного сырья [1].

В связи с этим, были разработаны методы окисления органических субстратов пероксидом водорода с использованием каталитических систем на основе пероксополиоксокомплексов вольфрама в сочетании с катализаторами межфазного переноса.

В результате исследований было установлено, что наиболее активной каталитической системой для эпоксицирования олеиновой (1), рицинолевой кислот (2) и их эфиров (3, 4) является тетра(дипероксовольфрамо)фосфатметилтри-*n*-октиламмоний. Был разработан эффективный метод окисления ненасыщенных жирных кислот, позволяющий достигать 90 % селективности по эпоксиду при 95 % конверсии.



1, 5 - R¹, R² = H

2, 6 - R¹ = H, R² = OH

3, 7 - R¹ = CH₃, R² = H

4, 8 - R¹ = CH₃, R² = OH

Pu

с. 1. Окисление ненасыщенных жирных кислот и их производных

Синтезированные металлокомплексные катализаторы были применены для изучения реакции окисления природных веществ с более сложной структурой, таких как бетулин и его производные, являющихся биологически активными соединениями или интермедиами для их синтеза [2].

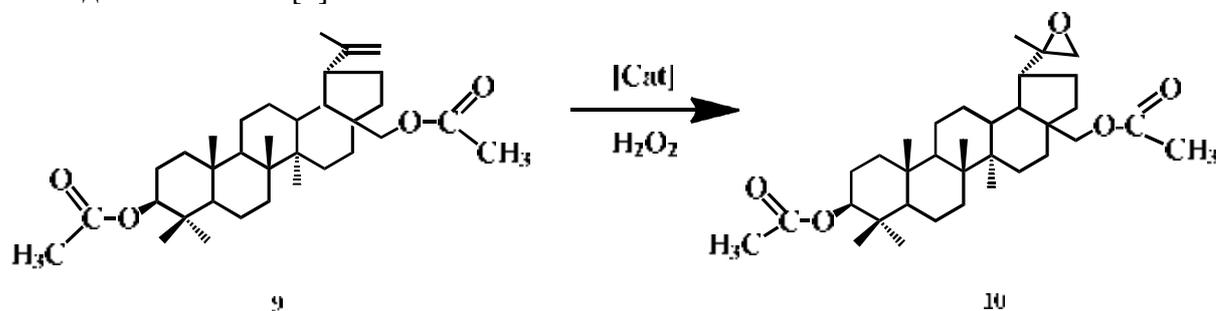


Рис. 2. Окисление диацетата бетулина

Было установлено, что реакция окисления бетулина пероксидом водорода протекает не селективно и приводит к образованию целого ряда продуктов, в том числе и эпоксида выход которого не превышает 30 %, тогда как эпоксицирование диацетата бетулина (9) протекает с 90 % селективностью по целевому продукту при конверсии 98%.

Работа выполнена при финансовой поддержке ОХНМ РАН (проект 5.7.3).

Литература

1. Пай З.П., Толстикова А.Г., Бердникова П.В. и др., *Изв. АН, Сер. Хим.* 2005, **8**, 1.
2. Achrem-Achremowicz J., Janeczko Z. *Wiadomosci Chemiczne*. 2003, **57**, 3-4, 223.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭПОКСИДИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

Славгородская О.И., Бондалетов В.Г.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Томск, пр. Ленина, 30,
slavgorodskayaoi@gmail.com*

Различные отрасли промышленности потребляют значительное количество дорогих и дефицитных углеводов природного происхождения. Среди синтетических заменителей этих продуктов на сегодняшний день значительный интерес вызывают их кислород-содержащие производные, в частности, эпоксидные [1].

Исследование процессов получения оксидированных углеводородных олигомеров является актуальным по следующим причинам: решение экологических проблем утилизации отходов нефтехимических производств; удовлетворение потребностей химической промышленности в синтетических заменителях продуктов естественного происхождения [2]. Нефтеполимерная смола (НПС), являясь продуктом олигомеризации побочных жидких продуктов пиролиза, используется в лакокрасочной промышленности как заменитель дорогих и дефицитных растительных масел [3]. Однако процесс ее эпоксидирования недостаточно изучен. Известно, что хорошие результаты по эпоксидированию олигомеров были получены при использовании систем, содержащих пероксид водорода [4-6].

В данной работе исследован процесс эпоксидирования НПС, полученной термической полимеризацией фракции C_9 жидких продуктов пиролиза, надуксусной кислотой. Окисление проводили по следующей методике: 50%-ый раствор НПС в толуоле окисляли растворами пероксида водорода и уксусной кислоты, причем массовое соотношение НПС : H_2O_2 = 1 : 0,3, а мольное соотношение H_2O_2 : CH_3COOH варьировали от 1 : 0,3 до 1 : 1,5. Катализатором окисления была выбрана серная кислота. Модификацию проводили при $75^\circ C$ в течение 4 часов. Нейтрализацию кислоты проводили многократной промывкой реакционной массы водой до $pH = 7$. Отделенный от водного слоя органический слой сушили на воздухе при 20 – 25 $^\circ C$. Полученная НПС представляет из себя твердое вещество от желтого до светло-коричневого цвета.

У полученных образцов эпоксидированных НПС измерили значения активного кислорода, молекулярной массы, бромного, кислотного и эпоксидного чисел. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Свойства исходной и модифицированных НПС, при различных мольных соотношения CH_3COOH : H_2O_2

Соотношение CH_3COOH : H_2O_2 (мольн.)	M_n , г/моль	Эпоксидное число, %	Активный кислород, %	Бромное число, г Br_2 /100г	Кислотное число, мг KOH /гНПС
исходная	956	0,19	0,22	78,02	4,86
0,3	998	6,14	0,57	22,69	17,08
0,5	1163	13,09	0,58	18,11	40,08
0,75	1167	17,20	0,62	16,00	34,14
1	1159	17,66	0,69	16,00	34,41
1,5	1179	18,02	0,74	16,00	41,46

При увеличении мольного соотношения CH_3COOH : H_2O_2 независимо от способа нейтрализации кислоты наблюдается увеличение содержания активного кислорода, молекулярной массы и эпоксидного числа, а также уменьшение бромного числа. Это позволяет судить о механизме реакции модификации: процесс идет по двойным связям с образованием эпоксидных и эфирных групп. Это подтверждается данными ЯМР 1H – спектров, представленными на рисунке 1.

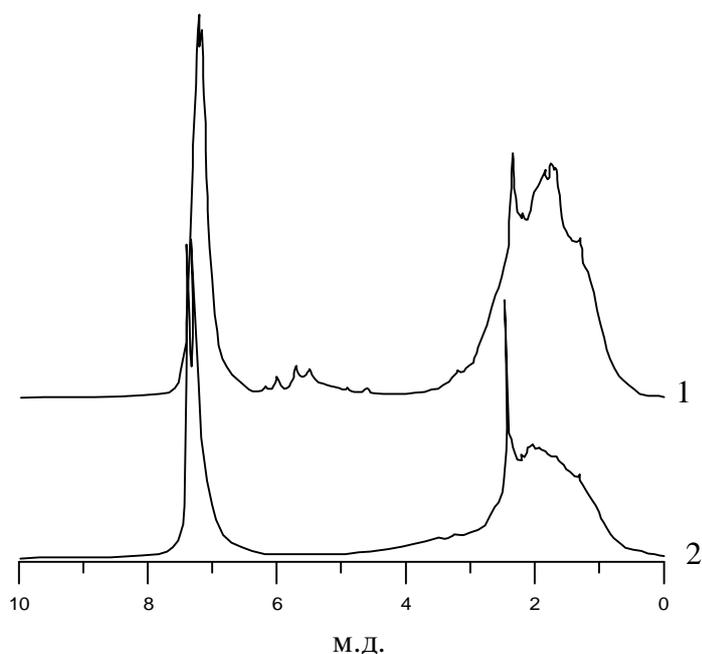


Рис.1 ЯМР ^1H – спектры исходной (1) и модифицированной (2) НПС

В спектре образца исходной смолы наблюдаются сигналы в области 4,0 – 6,2 м.д., что соответствует сигналам олефиновых протонов, а в спектре модифицированного образца эти сигналы отсутствуют.

Таким образом, было установлено, что эпексидирование ароматических НПС по Прилежаеву представленными системами приводит к получению НПС с содержанием эпексидных групп около 20%. Процесс недостаточно селективен и приводит к образованию пероксидных и кислотных групп.

Литература

1. Кичура Д.Б., Дзиняк Б.О., Мокрый Е.Н., *Сборник IV Международная конференция "Химия нефти и газа"*.2000, **2**.259-263.
2. Ю. В. Думский, Б. И. Но, Г. М. Бутов *Химия и технология нефтеполимерных смол* 1999.
3. А.М. Пакен, *Эпексидные соединения и эпексидные смолы* 1962.
4. Bratychak M. and others *Ecol. Chem. and Engineering* 2007, **4**, 325-328
5. Пат. 2263671 РФ
6. Grynshyn O. and others *Chem. and Chem. Technology*. 2008, **1**, 47-53

КОНВЕРТИРОВАНИЕ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА В МЕТАНО-ВОДОРОДНЫЕ СМЕСИ ДЛЯ ПИТАНИЯ ЭНЕРГОУСТАНОВОК

Снытников П.В.^{а,б,в}, Зырянова М.М.^{а,б,в}, Амосов Ю.И.^{а,б,в}, Беляев В.Д.^{а,б,в}, Киреенков В.В.^{а,б,в}, Кузин Н.А.^{а,б,в}, Кириллов В.А.^{а,б,в}, Собянин В.А.^{а,б}

^а*Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5*

^б*Новосибирский государственный университет», Новосибирск, ул. Пирогова, 2*

^в*Общество с ограниченной ответственностью «УНИКАТ», Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5*

Проблема переработки попутного нефтяного газа (ПНГ) в настоящее время остается одной из важных задач развития нефтегазового комплекса России, в том числе и в связи с подготовкой проектов освоения нефтеносных пластов арктического шельфа. Не смотря на строительство новых газоперерабатывающих заводов (ГПЗ), позволяющих получать целый спектр продуктов нефтехимии (каучуков, пластмасс, компонентов высокооктановых бензинов и др.), примерно 24% от добытого ПНГ все еще сжигается в факелах.

Сложность утилизации попутных нефтяных газов в России обусловлена удаленностью и растянутостью районов нефтедобычи, а также высокой стоимостью постройки транспортной инфраструктуры в условиях севера. Попутный газ это относительно высококалорийный газ переменного состава. Так, типичный его состав следующий: метан – 50-70%, этан 5-10%, пропан-бутан 5-10 %, ШФЛУ (широкая фракция легких углеводородов)- 1-5%, азот – 1-10%, углекислый газ – 1-10%. Такое содержание отличных от метана соединений не позволяет закачивать попутный газ в магистральные газопроводы и использовать напрямую в качестве монотоплива для энергоустановок генерации электроэнергии. Низкое содержание пропан-бутана и ШФЛУ вместе со специфической культурой производства, ориентированной на добычу нефти, делает утилизацию попутного нефтяного газа на ГПЗ, в особенности с удаленных скважин с низким газовым фактором (менее 100 куб. м газа на тонну добытой нефти), экономически не рентабельным. Типичная для российского севера и Сибири удаленность мест добычи нефти от промышленных центров и мест компактного проживания населения, ограничивает варианты использования попутного газа в основном чисто энергетическим направлением: для генерации электроэнергии, которую можно использовать как для местных нужд, так и передавать на большие расстояния.

Прямое использование попутного газа в качестве монотоплива в устройствах генерации электроэнергии (газопоршневых двигателей, газотурбинных установках) не представляется возможным по причинам низкого содержания метана, переменного состава попутных газов, интенсивного саже и смолообразования, приводящего к значительному уменьшению ресурса и в конечном итоге выходу из строя двигателей.

Для решения этой проблемы, по аналогии с проведением первой стадии двухстадийного процесса получения водорода в промышленности путем паровой конверсии углеводородов, предложено проводить предварительную каталитическую паровую конверсию углеводородных компонентов ПНГ с получением метано-водородной смеси, которая может быть использована в качестве топлива в энергоустановках.

Лабораторные исследования реакций паровой конверсии легких углеводородов в метано-водородные смеси проводили на каталитической установке в проточном кварцевом реакторе при атмосферном давлении. В качестве модельной использовали смесь состава: 11 об. % пропана, 22 об. % метана, 67 об. % воды. Были отработаны процессы восстановления катализатора (в смеси 8 об. % H_2 в Ar, синтез-газом, непосредственно реакционной смесью). Для предотвращения конденсации паров воды, находящейся в смеси в большом количестве, сначала реактор нагревали до 120 °С в аргоне, после чего подавали реакционную смесь.

В качестве катализаторов были изучены никель- и рутений- содержащие системы. На самом активном катализаторе полная конверсия пропана наблюдалась уже при 280 °С при объемной скорости потока 3100 ч⁻¹. При проведении ресурсных испытаний в течение нескольких десятков часов при температуре 320 °С и скорости потока 3100 ч⁻¹ удавалось стабильно получать на выходе из реактора метано-водородную смесь состава (в расчете на сухой газ): 4 об. % Н₂, 85 об. % СН₄, 10 об. % СО₂, 1 об. % С₃Н₈. Дальнейшее увеличение температуры приводило к увеличению количества водорода в смеси и уменьшению концентрации метана за счет протекания реакции его паровой конверсии, при полной конверсии пропана. Ключевое значение на активность катализаторов оказывает процесс восстановления. Так, при проведении восстановления катализаторов непосредственно в реакционной среде полная конверсия пропана наблюдалась при температурах на 40-70 °С выше, чем при восстановлении смесью водорода с аргоном. Тем не менее, восстановление реакционной смесью имеет ряд практических преимуществ, связанных с более простым процессом запуска каталитического реактора в полевых условиях.

Был разработан и испытан прототип каталитического конвертера попутного нефтяного газа, рассчитанного на производительность 10 м³/ч ПНГ. Испытания были проведены на реальном ПНГ, идущем на нужды потребителей. При испытании реактора, функционирующего при температуре 330 °С, была достигнута высокие значения конверсии углеводородов в метан (этан -95%, пропан и более тяжелые углеводороды – свыше 99%).

Как исходный, так и конвертированный ПНГ был использован для питания энергоустановки на основе газопоршневого двигателя внутреннего сгорания МТЭС-30, номинальной мощностью 36 кВт. При работе на исходном попутном нефтяном газе наблюдалось снижение электрической мощности энергоустановки на 8 кВт (т.е. потеря мощности ~22%), наблюдалось наличие “дымности” в отходящих газах, что связано с неполным сгоранием топлива. При переходе на метано-водородную смесь, полученную паровой конверсией ПНГ, произошло повышение мощности газопоршневого двигателя на 21% (практически до максимально возможной). Значительно снизились концентрации СО, СН, О₂, в отходящих газах - произошло увеличение полноты сгорания топлива. Наблюдалось улучшение динамических характеристик двигателя и режимов его работы, двигатель устойчиво держал частоту вращения коленчатого вала, нормализовались температурные параметры. Таким образом, проведение предварительного конвертирования попутного газа в метано-водородные смеси является перспективным направлением утилизации ПНГ.

Благодарности

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России 2009-2013” (государственный контракт №Р1015), и ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники» (государственный контракт №16.516.11.6006).

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА МЕТОДОМ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ С ИСЧЕРПЫВАЮЩИМ ФТОРИРОВАНИЕМ

Суханова Е.Н.^а, Хитрин С.В.^а, Фукс С.Л.^а, Филатов В.Ю.^б

^а ФГБОУ ВПО «Вятский государственный университет»

^б ОАО «Галополимер» *katia88suh@mail.ru*

Фторполимеры представляют особый раздел в химии полимеров и в полимерном производстве. Они используются во многих отраслях и сферах деятельности человека. Нега-

тивным фактором производства фторполимерных материалов является большое количество промышленных отходов производства и потребления. Высокие химическая, термическая и климатическая стойкости делают их практически вечными. [1].

Одним из наиболее перспективных направлений вторичной переработки отходов фторопластов является их регулируемая термодеструкция в специальных условиях до газообразных и твердых продуктов [2].

Целью работы является изучение исчерпывающего фторирования отходов политетрафторэтилена (ПТФЭ), с дальнейшим использованием образовавшегося ультрадисперсного ПТФЭ (УПТФЭ) в качестве смазывающего материала.

Термодеструкция ПТФЭ осуществлялась в муфельной печи в интервале температур 430 – 500 °С в присутствии переносчика фтора – CoF_3 с образованием востребованных продуктов [3].

Методом ГХ-МС с использованием программы «MSDCHEM» определялся состав газовой фракции. В результате расшифровки масс-спектральных и хроматографических данных было показано, что фторпарафины газовой фазы состоят в основном из перфторуглеродов, нормального строения $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$ с молекулярной массой ≈ 138 и более ($n = 2 - 4$).

Проведены опыты с добавлением в исходную смесь графита, в качестве загрязнителя системы. По полученным данным построена зависимость выхода УПТФЭ от массы графита (рис. 3).

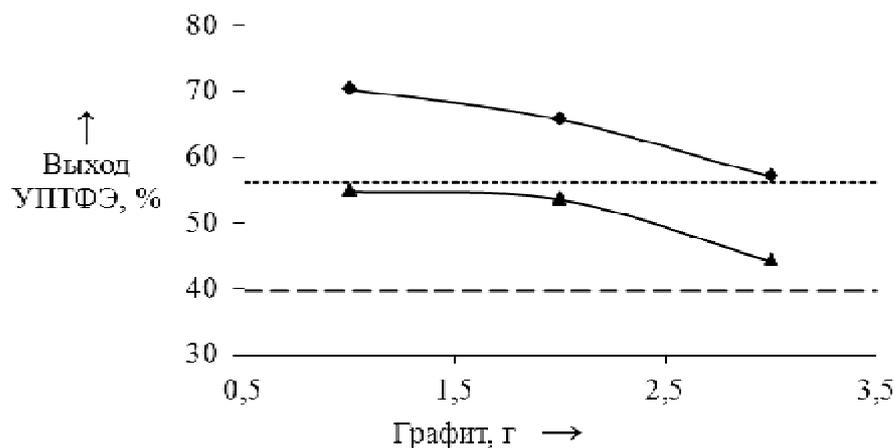


Рис. 3. Зависимость выхода УПТФЭ от массы графита: \blacklozenge - при 10 г ПТФЭ; \blacktriangle – при 15 г ПТФЭ; --- - при отсутствии графита и 10 г ПТФЭ; — — — - при отсутствии графита и 15 г ПТФЭ

Из рисунка видно, что при постоянном содержании CoF_3 и различном содержании ПТФЭ в исходном составе выход УПТФЭ снижается с увеличением содержания ПТФЭ. При введении графита независимо от содержания ПТФЭ в системе выход УПТФЭ также уменьшается с увеличением содержания графита. Следует отметить, что выход УПТФЭ больше в присутствии графита при соотношении ПТФЭ : $\text{CoF}_3 = 10 : 50$ и достигает 65-70 %. Таким образом, для получения максимального содержания УПТФЭ состав исходной смеси должен быть следующим (г): ПТФЭ - 10,00; CoF_3 – 50,00; Графит – 1-2.

Определен размер частиц отхода ПТФЭ и УПТФЭ методом растровой электронной микроскопии (JEOL JSM-6510LV). ПТФЭ перед термодеструкцией представляет чешуйчатую структуру с размером чешуек от 484 нм и более. УПТФЭ состоит из сфер размером преимущественно 72 – 114 нм с включением сохранившихся частиц первичной чешуйчатой структуры размером более 500 нм с некоторой фрагментацией отдельных участков до размеров 100 нм и менее. Методом энергодисперсионного анализа (OXFORD X-Max) определен состав ПТФЭ и УПТФЭ (таблица 1).

Таблица 1 – Массовый и атомный состав отхода ПТФЭ и УПТФЭ

Элемент	Отход ПТФЭ		УПТФЭ	
	Массовый, %	Атомный, %	Массовый, %	Атомный, %
Углерод	20,93	29,51	20,44 - 27,26	28,89 - 37,22
Фтор	79,07	70,49	72,74 – 79,56	71,11 - 62,78
Итого	100	100	100	100

По данным таблицы видно, что содержание углерода и фтора в отходе ПТФЭ и в УПТФЭ примерно равны, что свидетельствует о том, что в процессе термодеструкции происходит изменение размера частиц вещества, в то время как его состав остается постоянным. Интервалы концентрации углерода и фтора в УПТФЭ свидетельствуют о содержании в нем веществ различной структуры со средней молекулярной формулой C_nF_m .

В ходе исследования определена возможность использования УПТФЭ в качестве компонента при производстве смазывающих материалов. Выявлено, что УПТФЭ имеет коэффициент трения качения ниже, чем у исходного ПТФЭ на 0,02 и фторпарафина на 0,025.

Таким образом, полученный в процессе термодеструкции отходов ПТФЭ вторичный продукт УПТФЭ является ценным компонентом при производстве смазывающих материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госконтракта № 14.740.11.0420 на выполнение научно-исследовательской работы по теме «Переработка отходов получения фторполимеров» в рамках федерально-целевой программы «Научные и научно педагогические кадры инновационной России» 2009 – 2013 г.

Литература

1. В.М. Бузник, Состояние отечественной химии фторполимеров и возможные перспективы развития, *Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*. 2008, **52**, 3, С. 7 – 12.
2. В.Ю. Филатов, А.В. Мурин, С.А. Казиенков, С.В. Хитрин, С.Л. Фукс, Исследование деполимеризации политетрафторэтилена в присутствии водяного пара или переносчика фтора, *Журнал прикладной химии* 2011, т. **84**, 1, С. 147 – 150.
3. С.В.Хитрин, С.Л.Фукс, С.А. Казиенков, В.Ю. Филатов, Е.Н. Суханова, Способ переработки фторопластов и материалов, их содержащих, с получением ультрадисперсного фторопласта и перфторпарафинов, *Заявка на патент РФ № 2011149496*. 2011.

РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ $K[C_6F_5BF_3]$

Шабалин А.Ю.^а, Адонин Н.Ю.^а, Бардин В.В.^б, Пармон В.Н.^а

^а*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. академика Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия, 630090*

^б*Институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр. академика Лаврентьева 9, Новосибирск, Россия, 630090
antony.shabalin@gmail.com*

Органотрифторбораты калия, часто используемые в качестве альтернативы соответствующим борным кислотам $(RB(OH)_2)$ или их эфирам $(RB(OR')_2)$, стали важными реагентами в современном органическом синтезе. Тетракоординированное состояние бора в этих соединениях обеспечивает их большую стабильность в присутствии различных реагентов в широком диапазоне температур, что позволяет изменять органический фрагмент молекулы, не затрагивая связь С-В и саму группу BF_3 [1, 2].

В настоящей работе мы исследовали реакции $K[C_6F_5BF_3]$ (**1**) с O-, N-нуклеофилами. Мы обнаружили, что **1** легко реагирует с Bu^tOK в ДМЭ при 25 °С, давая $K[4-Bu^tOC_6F_4BF_3]$

с 88 % препаративным выходом. Генерируемые *in situ* (из алифатических спиртов или бензилового спирта и NaH) алкоголяты натрия оказались менее активными в реакции с **1**. Для успешного их использования необходимы полярные апротонные растворители (ДМФА и др.) и более высокая температура – 130 °С. После обработки KHF₂ соответствующие соли K[4-ROCF₄BF₃] (R = Me, Et, Pr, Prⁱ, Bu и PhCH₂) были получены с препаративными выходами 81-88 %. В случае реакции с аллилатом натрия при 130 °С наблюдалось образование 1-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторбензола. Целевой борат K[4-AllylOC₆F₄BF₃] был получен с 81 %-ным выходом только после снижения температуры реакции до 100 °С. Реакция PhOK с **1** в ДМСО при 130 °С дает соответствующий борат K[4-PhOC₆F₄BF₃] с 83 % выходом.

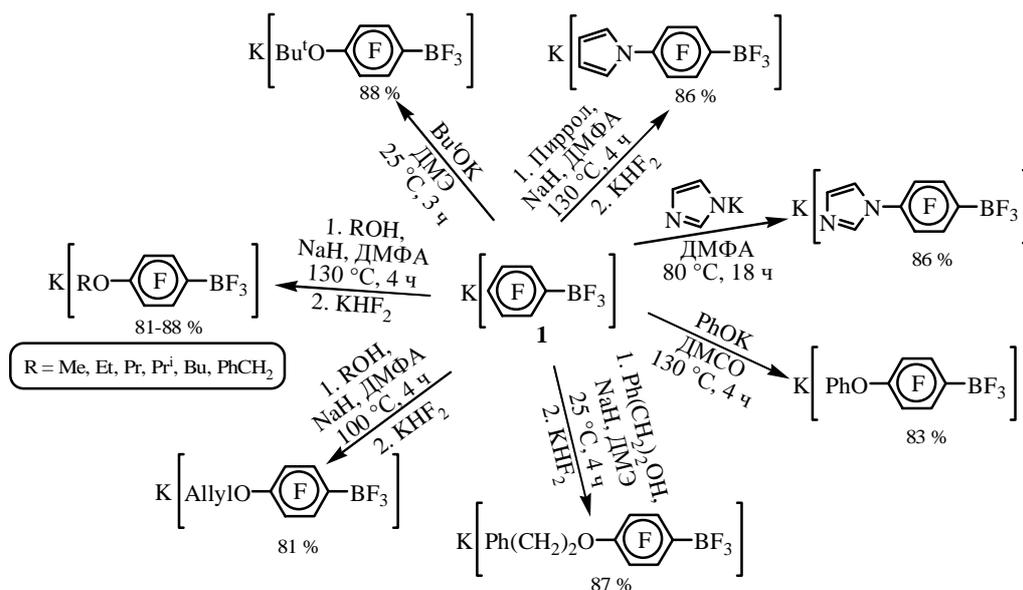


Рис. 1. Условия протекания реакций нуклеофильного замещения

Условия, описанные для взаимодействия **1** с алкоголятами натрия, оказались применимы для реакции с пиррол-натрием – соль K[4-C₄H₅NF₄BF₃] получается с 86 % препаративным выходом. Имидазолид калия вступает в реакцию с солью **1** с уже при 80 °С, при этом выход продукта пара-замещения составил 86 %. Реакция **1** с генерируемым *in situ* 2-фенилэтилатом натрия в ДМЭ приводит к образованию K[4-PhCH₂CH₂OC₆F₄BF₃] с 87 % выходом.

Все продукты были охарактеризованы методами ИК- мультядерной ЯМР- спектроскопии, а также методом элементного анализа.

Литература

1. S. Darses, J-P. Genet, *Chemical Reviews* 2008, **108**, 288.
2. G. Molander, B. Canturk, *Angewantde Chemie International Edition* 2009, **48**, 9240.

КОНВЕРСИЯ БИОГАЗА В СИНТЕЗ-ГАЗ В ОБЪЕМНЫХ МАТРИЧНЫХ КОНВЕРТЕРАХ

Шаповалова О.В., Арутюнов В.С., Синев М.Ю., Шмелев В.М.

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
119991 Косыгина 4, Москва, Россия
shapovalova.oksana@gmail.com*

Биогаз является одним из наиболее перспективных видов биотоплива, производимого из местного сырья. За короткий срок во многих странах мира была создана целая индустрия производства биогаза. Сырьевых источников получения биогаза достаточно много как в городах, так и сельской местности. Биогаз в среднем имеет следующий состав: 60—65 % метана (CH_4), 30—35 % диоксида углерода (CO_2) и 2—4 % водорода (H_2). После отделения диоксида углерода биогаз становится достаточно калорийным топливом, содержащим свыше 80% метана, с теплотой сгорания более 25 МДж/м³.

Особый интерес представляет использование биогаза как сырья для нефтехимии. Известный процесс углекислотной конверсии метана является весьма дорогостоящим и обычно используется лишь для корректировки соотношения $\text{CO}:\text{H}_2$ в процессе паровой конверсии. Это стимулирует поиск новых путей переработки биогаза.

В этой связи была исследована окислительная конверсия биогаза при его горении в трёхмерной проницаемой матрице в условиях запертого ИК-излучения. При использовании глубоких объемных (3D) матриц, горение происходит в полости матрицы в условиях частично или почти полностью запертого ИК-излучения, что позволяет если и не исключить полностью, то, по крайней мере, многократно снизить радиационные потери и тем самым существенно расширить пределы горения [1]. В объемной матрице, изготовленной из пористого материала - керамики или пенометалла - фронт пламени может быть зафиксирован как над излучающей поверхностью внутри полости матрицы, так и под поверхностью в теле матрицы. При этом параметры процесса – состав смеси и температура горения могут регулироваться в очень широких пределах при сохранении устойчивости горения, что невозможно в обычных условиях [2].

Схема экспериментального стенда для исследования конверсии биогаза показана на рис. 1. В работе использовали модельные смеси технического метана (99% CH_4) и CO_2 , а в качестве окислителя – воздух. Эксперименты проводились при атмосферном давлении. Расход воздуха был постоянным и составлял 20 л/мин, расход биогаза варьировался в пределах от 3 до 8 л/мин. Время пребывания смеси в конвертере составляло 0,025-0,03 сек. Полость матрицы была выполнена из пенометалла (Ni-Cr) пористостью 60 PPI.

Результаты экспериментов показали возможность конверсии биогаза в широком диапазоне изменения его состава (от 5 до 50% CO_2 в смеси). Зависимости основных параметров процесса представлены на рис. 2-а. Следует отметить, что остаточное содержание CH_4 в продуктах в режиме сжигания богатых смесей не превышало 1%, и не наблюдалось коксообразование.

Для обеспечения устойчивого режима работы реактора при сжигании богатых смесей была организована рекуперация тепла, т.е. часть тепловой энергии отходящего синтез-газа передавалась исходной смеси (рис. 1-б). Полученная зависимость концентрации основных продуктов и температуры представлены на рис. 2-б. Как видно из графиков, температура предподогрева газа несколько повышается при конверсии богатых смесей. Это связано с увеличением общего расхода газа, а следовательно увеличением массового расхода теплоносителя и тепловой нагрузки: $Q = G_i c_i [t_n - t_k]$, G_i -массовый расход теплоносителя, c_i -средняя массовая теплоемкость, t -температура. Таким образом, рекуперация тепла продуктов конверсии позволяет значительно расширить пределы горения богатых смесей, увеличить их конверсию и, как следствие, выход целевых продуктов.

Эти достаточно высокие показатели показывают перспективность применение объемных матричных горелок в качестве химических реакторов для малотоннажного производства водорода, а в перспективе - и иных химических продуктов из биогаза и другого органического сырья.

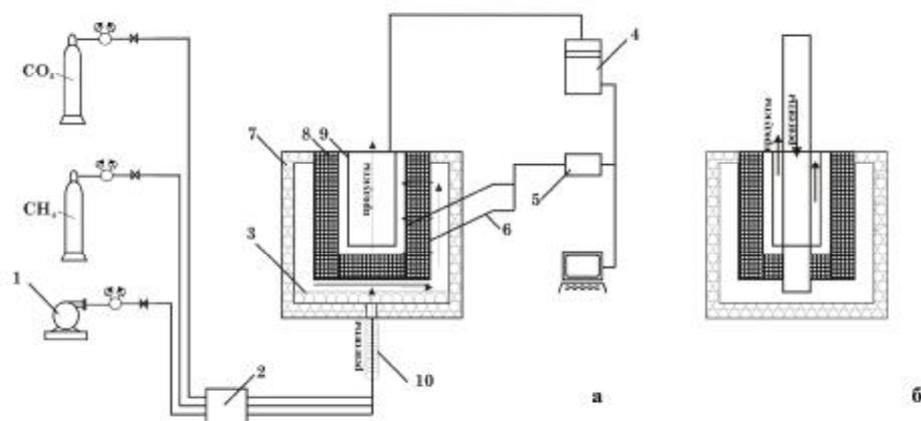


Рис. 1. а) Схема экспериментального стенда для исследования конверсии биогаза в объемной матричной горелке. 1-воздушный компрессор, 2- регулятор расхода газа, 3- зона смешения, 4- газовый хроматограф, 5- регистратор температуры, 6- термопары, 7- корпус горелки, 8- матрица, 9-вторичный отражатель, 10- нагреватель; б) Схема горелки с рекуперацией тепла отходящих газов

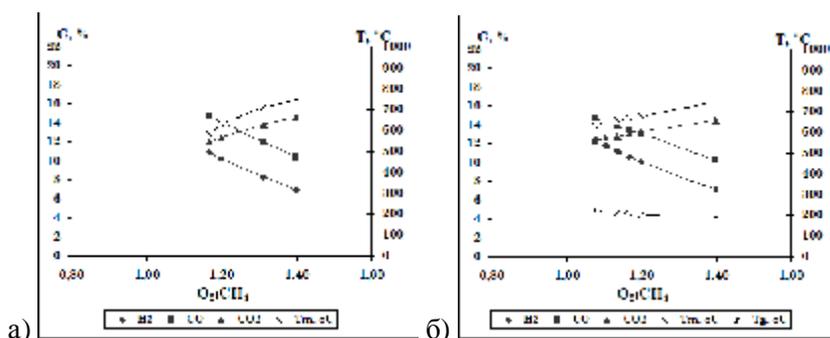


Рис. 2. Зависимость температуры матрицы и концентрации основных продуктов от соотношения $O_2:CH_4$ при конверсии биогаза состава 40% CO_2 -60% CH_4 : а) без рекуперации тепла, б) в режиме с рекуперацией тепла отходящих газов; T_m - температура матрицы в зоне реакции, T_g - температура входящего в конвертер потока реагентов после рекуперационной трубки.

Литература

1. Шмелев В.М., Николаев В.М., Арутюнов В.С. Эффективные энергосберегающие горелочные устройства на основе объемных матриц. Газохимия. 2009, **4**, 28.
2. Арутюнов В.С., Шмелев В.М., Лобанов И.Н., Политенкова Г.Г. Генератор синтез-газа и водорода на основе радиационной горелки. ТОХТ, 2010, **1**, 21

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИДА МАГНИЯ ДЛЯ ЗАПАСАНИЯ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНОГО ТЕПЛА

Шкатулов А.И.^{а,б}, Аристов Ю.И.^б

^аНовосибирский Государственный Университет, ул. Пирогова, д. 2, Новосибирск, Россия, 630090

^бИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. академика Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия, 630090

Одним из возможных путей более рационального использования тепловой энергии является согласование процессов производства и потребления теплоты путем ее промежуточного запасаения [1]. Избыточную теплоту с температурой выше 300°C предлагается запасать с помощью обратимой реакции $\text{Mg}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ [2, 3]. Однако, значительная часть теплоты, которая получается на выходе некоторых систем генерации энергии, например, в дизельных двигателях, топливных элементах и др., имеет более низкую температуру. В связи с этим, актуальной является задача получения эффективного теплоаккумулирующего материала для более низких температур (250-300°C).

Для решения этой задачи мы предлагаем использовать гидроксид магния (ГМ), но не массивный, а внесенный поры вспученного вермикулита. При помещении ГМ в матрицу можно ожидать а) ускорения собственно твердофазного превращения; б) нивелирования изменение объема реагента в ходе реакций дегидратации/гидратации за счет наличия свободного объема пор [4].

Вспученный вермикулит пропитывали раствором нитрата магния, сушили, а затем помещали в раствор NaOH, таким образом, осажая ГМ в порах вермикулита. Для увеличения массовой доли ГМ описанную процедуру повторяли дважды (образец $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{V}$). Композит исследован методами ТГ, ДСК, РФА, СЭМ и АЭС с ИСП.

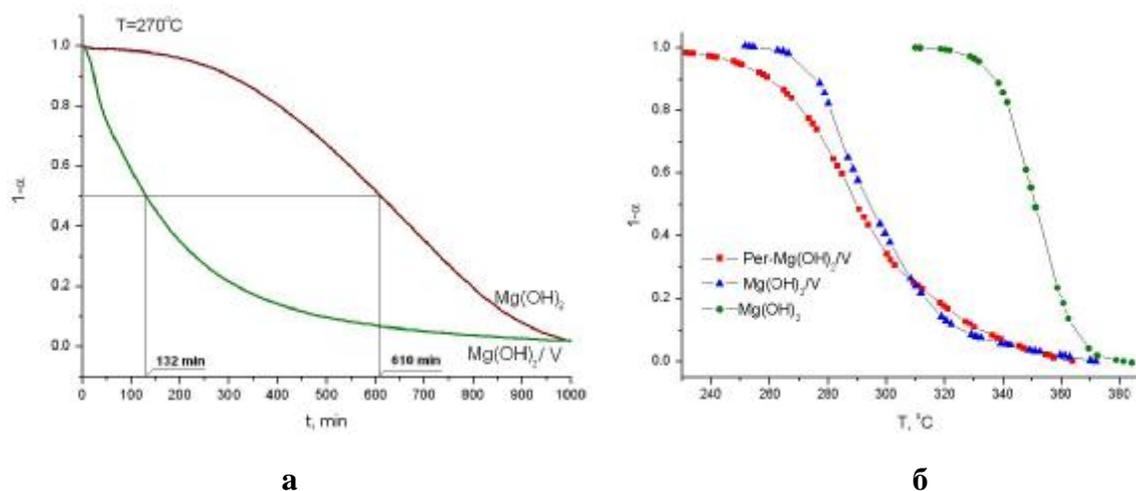


Рис. 1. Кривые ТГ для изотермических (а) и неизотермических (скорость нагрева 5 К/мин) (б) условий.

Обнаружено, что реакция разложения ГМ существенно ускоряется при его помещении в поры вермикулита (рис. 1а). Разложение в режиме постоянного нагрева происходит примерно на 50°C ниже, чем порошка ГМ (рис 1б). Этот эффект сохраняется и после цикла дегидратации/гидратации (образец Per-Mg(OH)₂/V). Температура начала разложения $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{V}$ по данным ДСК оказалась равной 250°C, т.е. на 50°C ниже, чем для порошка ГМ, что согласуется с данными ТГ. Количество запасаемого новым материалом тепла (550 Дж/г) меньше, чем для обычного ГМ (1100 Дж/г), но больше, чем для известных теплоаккумулирующих материалов.

Одной из возможных причин уменьшения температуры разложения, по нашему мнению, является химическое модифицирование ГМ в порах вермикулита. Модифицирующим агентом является нитрат натрия, который является продуктом реакции осаждения; он обнаружен в композите в количестве 11.0 ± 0.7 масс.%. Это предположение подтверждается тем, что при тщательной промывке композита эффект сдвига температуры исчезает, тогда как при обработке раствором нитрата натрия появляется вновь (рис. 2а). Температура разложения массивного ГМ, полученного с добавкой нитрата натрия также меньше температуры разложения обычного $Mg(OH)_2$. Оказалось, что модифицирующим действием обладают также другие соли (рис. 2б). Исследовано влияние на этот эффект природы катиона и аниона соли.

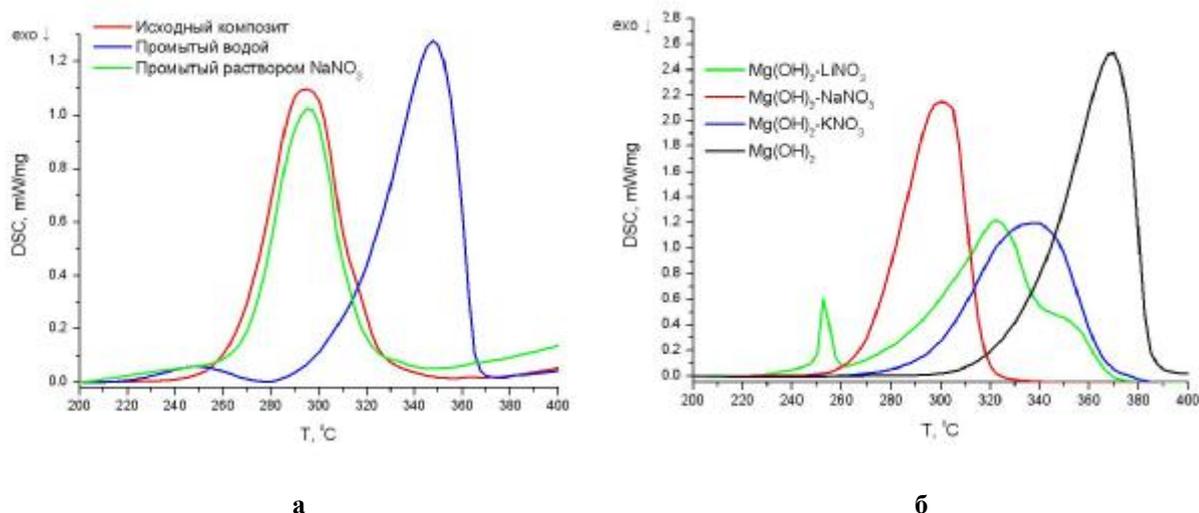


Рис. 2. ДСК-термограммы композитов $Mg(OH)_2/V$ (а), и $Mg(OH)_2$ /(нитрат металла) (б). Скорость нагрева 5 К/мин.

Таким образом, синтезирован и исследован композит « $Mg(OH)_2$ /вспученный вермикулит», являющийся перспективным для запасания теплоты с температурным потенциалом 250-300 °C. Показано, что причиной уменьшения температуры разложения ГМ является его химическое модифицирование нитратом натрия.

Мы благодарим профессоров А.П. Чупахина и Н.Ф. Уварова за полезные обсуждения.

Литература

1. Y. Kato, Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption, 2007, Springer, 377-391.
2. Y. Kato, F. Takahashi, A. Watanabe, Y. Yoshizawa, Applied Thermal Engineering, 2001, **21**, 1067.
3. Y. Kato, Y. Sasakim Y. Yoshizawa, Energy, 2005, **30**, 2144.
4. Yu. I. Aristov, G. Restuccia, M. Tokarev, H. D. Bueger, A. Freni, Kinet. Cat. Lett., 2000, **71**, 377.

ВЛИЯНИЕ ЗАРЯДОВОГО СОСТОЯНИЯ ПЛАТИНЫ И ЕЁ ЛОКАЛИЗАЦИИ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЮЩЕМ НОСИТЕЛЕ КАТАЛИЗАТОРА НА ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ БЕНЗОЛА

^a *Белопухов Е.А.,* ^a *Белый А.С.,* ^a *Кирьянов Д.И.,* ^a *Смоликов М.Д.,*
^b *Зайковский В.И.,* ^b *Паукитис Е.А.*

^a *Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, 644040, г. Омск, Нефтезаводская, 54 г.*

^b *Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Новосибирск, пр. академика Лаврентьева 5.*

Современные экологические требования к автомобильным бензинам жестко ограничивают содержание ароматических углеводородов, в частности бензола в товарном бензине. Одним из перспективных процессов, который позволяет превращать бензол в экологически более чистый метилциклопентан, является процесс гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций. В данном процессе, наряду с превращением бензола в метилциклопентан, увеличивается глубина изомеризации парафиновой части, что позволяет не только сохранить, но и улучшить октановые характеристики продукта.

В данной работе методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и инфракрасной спектроскопии адсорбированного СО (ИКС СО) исследованы платиновые катализаторы гидроизомеризации на основе Н-формы морденита. В качестве носителей катализаторов использовали морденит (MOR), оксид алюминия (Al_2O_3), а также их смесь (носитель AMOR). При этом при приготовлении смесового носителя морденит (30 % мас.) добавляли на стадии пептизации Al_2O_3 , так что последний выполнял роль связующего компонента. Для нанесения платины использовали два ее предшественника: раствор аммиаката платины $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ (в обозначении нижний индекс «А» – Pt_A) и платинохлористоводородную кислоту H_2PtCl_6 (нижний индекс «К» – Pt_K). Так на катализаторы Pt_A/MOR и Pt_A/AMOR платина была нанесена из раствора $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, а на катализаторы Pt_K/AMOR и $\text{Pt}_K/\text{Al}_2\text{O}_3$ – из раствора H_2PtCl_6 . С целью сделать платину доступной для восприятия электронным микроскопом, ее содержание в исследуемых образцах было увеличено до 1,4 % масс.

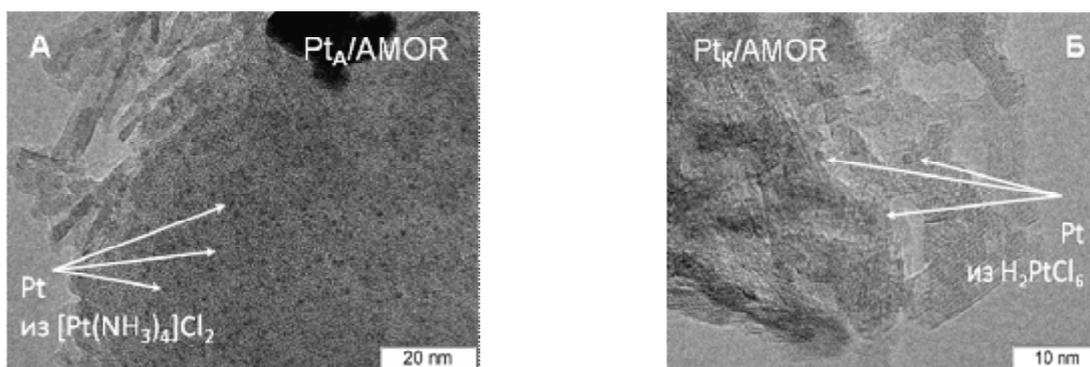


Рис. 1. Снимки ПЭМ катализаторов А – Pt_A/AMOR , Б – Pt_K/AMOR

Методом ПЭМ установлено, что при нанесении платины на смесовой носитель AMOR из раствора $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, она закрепляется в структуре цеолита, а при нанесении из раствора H_2PtCl_6 , адсорбция происходит на Al_2O_3 (). На всех образцах установлено мономодальное распределение частиц платины: на катализаторах Pt_A/MOR и Pt_A/AMOR диаметр частиц $d_{\text{PtПЭМ}}$ колеблется от 0,8 до 1,0 нм, а на катализаторах Pt_K/AMOR и $\text{Pt}_K/\text{Al}_2\text{O}_3$ $d_{\text{PtПЭМ}} = 0,7-1,2$ нм. Для образцов, пропитанных из раствора $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ данные значе-

ния размеров частиц платины практически совпадают с размерами каналов цеолита (d_k до 0,9 нм), что свидетельствует о том, что при нанесении платины из аммиаката она адсорбируется в каналах цеолита.

Методом ИКС СО обнаружено, что полосы поглощения, отнесенные к платине, нанесенной из аммиаката, совпадают на образцах независимо от типа носителя, что говорит об одинаковом электронном состоянии платины. То же самое справедливо и для полос поглощения отнесенных к платине, нанесенной из кислоты.

Образцы 0,3%Pt_A/AMOR и 0,3%Pt_K/AMOR были испытаны в реакции превращения циклогексана (ЦГ) в метилциклопентан (МЦП) при следующих условиях: P = 1,5 МПа, ОСПС = 6 ч⁻¹, H₂/ЦГ = 3 моль/моль (Рис. 2).

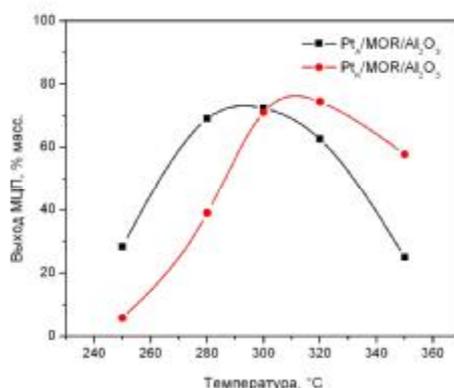


Рис. 2. Температурная зависимость выхода метилциклопентана на катализаторах Pt_A/AMOR и Pt_K/AMOR.

Из температурной зависимости выхода МЦП видно, что катализатор с платиной, нанесенной из аммиаката, Pt_A/AMOR активнее, чем катализатор, на который платина нанесена из кислоты Pt_K/AMOR. Оптимальный температурный интервал для первого катализатора – 280-300°C, в то время, как для второго – 300-320°C.

Исходя из данных, полученных методами ПЭМ и ИКС СО можно предположить, что большая активность катализатора Pt_A/AMOR связана с непосредственной близостью металлических и кислотных центров, участвующих в бифункциональном механизме изомеризации ЦГ, поскольку платина в этом случае закреплена на цеолите. При закреплении платины на Al₂O₃ кислотные центры цеолита расположены дальше от металлических, чем в первом случае, поэтому транспортировка к ним активированных на платине промежуточных комплексов затруднена.

ИССЛЕДОВАНИЕ Pt/SO₄/ZrO₂ СИСТЕМ НАНЕСЕННЫХ НА SiO₂ И Al₂O₃ МЕТОДАМИ ИКС СО И ПЭМ

Л.И. Бикметова^а, К.В. Казанцев^а, В.И. Зайковский^б, Е.А. Паукитис^б,
М.Д. Смоликов^а, А.С. Белый^а

^аИППУ СО РАН

г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

^бИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5

Получение высокооктановых бензинов, по своим характеристикам соответствующих требованиям технического регламента, остается актуальной задачей для современной российской нефтепереработки. Модернизация старых и строительство новых установок изомеризации легкой бензиновой фракции на российских НПЗ позволит относительно быстро добиться существенного улучшения качества моторных топлив. На сегодняшний день актуальной задачей является поиск эффективных катализаторов процесса изомеризации. Прочную позицию среди катализаторов на основе хлорированной оксида алюминия и цеолитов занимают системы на основе сульфатированного диоксида циркония. Катализаторы на основе SO₄/ZrO₂ сочетают в себе высокую активность, устойчивость к ядам и работают в благоприятном интервале температур 140-220°C. Одним из этапов улучшения эффективности работы катализаторов является переход от массивных систем к нанесенным. В нашей работе мы синтезировали и провели исследование SO₄/ZrO₂ систем, нанесенных на SiO₂ и Al₂O₃, в реакции изомеризации н-гексана.

Были синтезированы нанесенные образцы на SiO₂ и Al₂O₃ с варьированием числа пропиток раствором Zr(SO₄)₂. Полученные катализаторы были исследованы методами: низкотемпературной адсорбцией азота, РФА, ИКС адсорбированного СО, ЭМ и испытаны в реакции изомеризации н-гексана.

В работе исследовалось влияние числа пропиток носителя на количество активной фазы и ее структуру. Установлено, что в серии образцов, нанесенных на SiO₂ в образце с однократной пропиткой после прокаливания 750°C формируется t-ZrO₂ с примесью моноклинной фазы. В образце с двукратной пропиткой уменьшается кристалличность, а в образце с трехкратной пропиткой преобладает моноклинная фаза. По данным каталитических испытаний выход изомеров гексана двупропиточного образца выше, чем на однопропиточном.

Вероятно, что при повторной пропитке раствором Zr(SO₄)₂, соль циркония выступает в роли дополнительно сульфатирующего агента, что более сильно проявляется на образцах, нанесенных на Al₂O₃.

По данным РФА после двукратной пропитки Al₂O₃ раствором Zr(SO₄)₂ в образце появляется фаза Al₂(SO₄)₃. О появлении фазы Al₂(SO₄)₃ свидетельствует также появление широкой полосы сульфатных групп при 1350-1400 см⁻¹ в спектрах, полученных методом ИКС (рис. 1). Согласно полученным спектрам образец с двукратной пропиткой сильно отличается от однопропиточного образца по числу ЛКЦ и ОН групп. По данным ЭМ в образце с двукратной

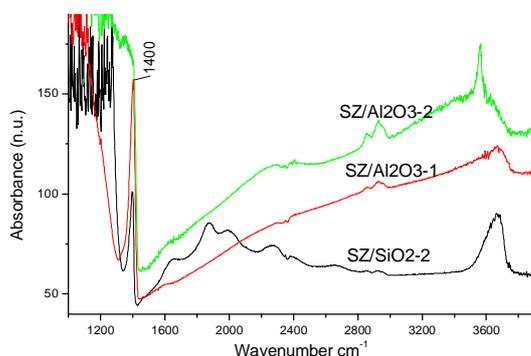


Рис. 1. ИК спектры нанесенных катализаторов, приготовленных одно и двукратной пропиткой

пропиткой также обнаружена фаза Al₂(SO₄)₃, частицы t-ZrO₂ размером 10-20 нм и мелкодисперсная Pt размером 1-3 нм. Выход изомеров гексана для образца с двукратной

пропиткой смещается в более низкотемпературную область 150-200°C по сравнению с однопропиточным образцом.

По ЭМ исследованиям катализатора 0,3%Pt/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃ и модельного образца 4,5%Pt/ZrO₂ обнаружено взаимодействие частиц Pt и диоксида циркония. Крупные частицы Pt (~15 нм) «прилипают» к поверхности ZrO₂ (рис.2а), а мелкие частицы (1-3 нм) эпителиально нарастают на поверхности t-ZrO₂ (рис. 2б). Обнаруженный эффект взаимодействия Pt и ZrO₂ проявляется в появлении эффекта муара.

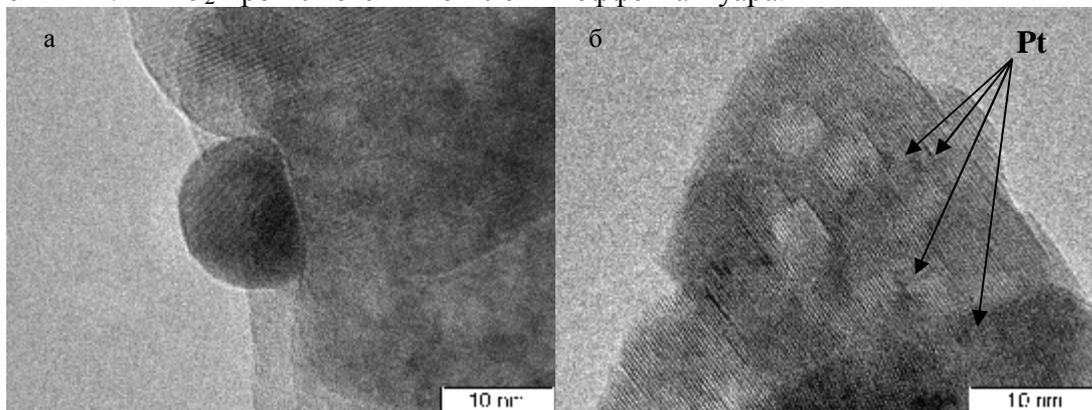


Рис. 2. Снимки ПЭМ 4,5% Pt/ZrO₂ а) – крупные частицы Pt; б) – мелкие частицы Pt

ИЗУЧЕНИЕ НАПРАВЛЕНИЙ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА НА БИЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ КРЕКИНГА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАКСИМАЛЬНОГО ВЫХОДА БЕНЗИНА И ЛЕГКИХ ОЛЕФИНОВ

Липин П.В., Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Булучевская Л.А., Доронин В.П.

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

Одним из перспективных направлений получения моторных топлив и легких олефинов является переработка растительных масел. Возможным направлением их превращений является каталитический крекинг. Особенностью растительных масел как сырья крекинга является отсутствие азот- и серосодержащих соединений, что позволяет получать высокооктановый бензин без дополнительного гидрооблагораживания и компаундирования с другими бензиновыми фракциями. Кроме того, в процессе крекинга образуются легкие олефины, которые являются сырьем для процессов нефтехимии.

В работах [1-3], посвященных превращениям растительных масел на различных цеолитсодержащих катализаторах, авторы показали, что при крекинге данного вида сырья важную роль играет выбор цеолита, т.к. от этого зависит распределение целевых продуктов процесса.

Целью данной работы является изучение превращения подсолнечного масла в условиях крекинга на бицеолитных катализаторах различного состава для получения бензиновой фракции и высокого выхода легких олефинов.

Катализаторы, используемые в работе, содержали в своем составе ультрастабильный цеолит Y в декаатионированной форме, цеолит ZSM-5 в H-форме (при общем содержании цеолитов 40 мас. %) и матрицу. Крекинг подсолнечного масла осуществлялся на лабора-

торной установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора (5 г) при температуре 450°C и весовой скорости подачи сырья 30 ч⁻¹.

Основную часть углеводородных газов составляют пропан-пропиленовая (ППФ) и бутан-бутиленовая (ББФ) фракции. Существенное увеличение содержания пропилена в ППФ наблюдается при введении в состав катализатора 20,0 мас. % цеолита ZSM-5. Выход пропилена для катализатора, содержащего только цеолит ZSM-5, увеличивается в 2,5 раза относительно образца содержащего только цеолит Y и достигает 11,8 мас. %.

При увеличении содержания цеолита ZSM-5 также растут выходы бутиленов как нормального, так и изомерного строения и достигают 6,7 и 5,0 мас. % соответственно для образца содержащего только пентасил. Уменьшение содержания изо-бутана в ББФ свидетельствует о снижении активности реакций перераспределения водорода. Это обусловлено низкой каталитической активностью цеолита ZSM-5 в осуществлении данных реакций [4].

Результаты каталитических испытаний показывают, что в зависимости от состава цеолитного компонента выход бензина изменяется от 40,1 (40,0 мас. % Y) до 26,9 мас. % (40,0 мас. % ZSM-5). Бицеолитные катализаторы в результате взаимного влияния цеолитов Y и ZSM-5 позволяют получать при крекинге подсолнечного масла высокие выходы как бензина, так и олефинов C₂-C₄. Превращение первичных полупродуктов – углеводородов C₁₅-C₁₇, получаемых при термическом разложении триглицеридов растительного масла, осуществляется на активных центрах цеолита Y до углеводородов, относящихся к бензиновой фракции. Структура триглицеридов подсолнечного масла более чем на 90 % представлена фрагментами непредельных кислот – олеиновой (с одной двойной связью) и линолевой (с двумя двойными связями). При крекинге они могут превращаться в олефины с двумя и более двойными связями с последующей циклизацией с образованием циклопарафинов, циклоолефинов и моноциклических ароматических соединений. Вторичный крекинг углеводородов бензинового ряда протекает на цеолите ZSM-5. Малый размер пор этого цеолита препятствует протеканию бимолекулярных реакций, к которым относятся реакции перераспределения водорода, и тем самым, способствует повышению выхода углеводородных газов с высоким содержанием олефинов.

При крекинге растительных масел помимо состава цеолитного компонента важную роль играет активность матрицы катализатора. Для исследования влияния матрицы на превращение подсолнечного масла в качестве ее компонентов были выбраны аморфный алюмосиликат, оксид алюминия и бентонитовая глина (активные компоненты матрицы), а также оксид кремния, проявляющий инертные свойства при крекинге углеводородов. В качестве цеолитного компонента катализатора использовали цеолит ZSM-5 (40 мас. %).

Для катализатора с неактивной матрицей (оксид кремния), обладающего низкими кислотными свойствами, характерен более высокий выход жидких продуктов. С увеличением кислотности матрицы катализаторов наблюдается снижение выхода жидких продуктов и повышение выхода легких олефинов с 24,3 до 27,4 мас. %. Рост обусловлен повышением суммарного выхода углеводородов пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций за счет вторичного крекинга бензина и фракции, кипящей выше 200°C. Оксид кремния, из-за своей инертности в крекинге, не обеспечивает превращения первичных полупродуктов, образующихся при термическом разложении триглицеридов растительного масла. Цеолит ZSM-5 из-за конфигурационных особенностей структуры не может осуществить крекинг углеводородов с длиной цепи C₁₅-C₁₇. В тоже время, незначительное изменение выходов продуктов можно объяснить протеканием реакций крекинга непредельных углеводородных заместителей (непосредственно в молекуле триглицерида) на кислотных компонентах матрицы катализатора. Однако вклад данных реакций менее значим по сравнению с реакциями термического разложения триглицеридов.

Таким образом, при изучении превращения подсолнечного масла в условиях каталитического крекинга установлено влияние компонентного состава катализатора на распределение целевых продуктов. Введение цеолита ZSM-5 в состав катализатора способствует

образованию легких олефинов C_2-C_4 . При крекинге подсолнечного масла на биеоолитных катализаторах в результате взаимного влияния цеолитов Y и ZSM-5 наблюдаются достаточно высокие значения выхода как бензиновой фракции, так и олефинов C_2-C_4 . Повышенная кислотность и развитая пористая структура матрицы катализатора обеспечивают протекание первичного крекинга полупродуктов образующихся при термических превращениях триглицеридов подсолнечного масла и способствуют снижению выхода фракции кипящей выше $200^\circ C$ и повышению выхода легких олефинов.

Литература

1. F.A. Twaiq, N.A.M. Zabidi, S. Bhatia, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1999, **38**, 3230.
2. X. Dupain, D.J. Costa, C.J. Schaverien, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* 2007, **72**, 44.
3. T.L. Chew, S. Bhatia, *Bioresource Technology* 2009, **100**, 2540.
4. F.J. Passamonti, G. de la Puente, U. Sedran, *Catalysis Today* 2008, **133-135**, 314.

Стендовые доклады

Углеродные и неорганические материалы



СИНТЕЗ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ С ЧАСТИЦАМИ ГЛОБУЛЯРНОГО УГЛЕРОДА, РАСПРЕДЕЛЕННЫМИ В АМОРФНОЙ, ПОРИСТОЙ МАТРИЦЕ

И.В. Аникеева, В.С. Солодовниченко, Ю.Г. Кряжев

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук,
644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54,
kriaghev@ihpp.oscsbras.ru*

Для синтеза углеродных материалов заданной текстуры и морфологии в качестве полимерных прекурсоров углерода использовали реакционноспособные полимеры с системой сопряжения – полихлорвинилены, которые образуются в результате дегидрохлорирования доступных карбоцепных перхлорполимеров под действием оснований [1, 2]. Введение модифицирующих добавок в реакционную среду на стадии синтеза предуглеродных структур позволяет встраивать их в структуру конечного углеродного материала, образующегося при последующих термообработках. Данная работа посвящена использованию этого подхода для синтеза углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ) с частицами глобулярного углерода, распределенными в объеме микропористой углеродной матрицы.

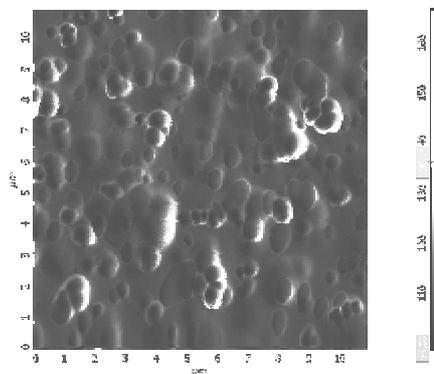
Исходными хлорполимерами являлись композиция поливинилхлорид (ПВХ) - поливинилиденхлорид (ПВДХ), 1:1 масс. и хлорированный ПВХ. Дегидрохлорирование проводили в растворах указанных полимеров в тетрагидрофуране в присутствии КОН при комнатной температуре. В качестве модифицирующих добавок, вводимых в реакционную смесь, использовали технический углерод марок П 324, Т 900, а также глобулярный углерод, полученный на лабораторной установке термоокислительным пиролизом углеводородного сырья. Подбором условий ультразвуковой обработки позволил получить стабильные дисперсии глобулярного углерода в реакционной среде. Полученную композицию полихлорвинилена – глобулярный углерод осаждали водой, промывали, высушивали и подвергали термообработке в атмосфере CO₂ до 900°C с целью карбонизации и развития пористой структуры. Достижимые значения сорбционной емкости по парам бензола для полученных УУКМ составляют 300 – 400 мг/г, что соответствует величинам, характерным для известных марок активных углей.

Структуру полученных материалов исследовали методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Результаты АСМ тонких пленок, полученных из дисперсий глобулярного углерода в 1% растворе хлорированного ПВХ в тетрагидрофуране с последующими дегидрохлорированием и термообработкой, свидетельствуют о дезагрегации наночастиц в выбранных условиях ультразвукового воздействия. Наблюдается присутствие в композитных пленках как агрегатов глобулярного углерода (размером около 500 нм), так и первичных частиц диаметром 20-80 нм. С увеличением продолжительности ультразвуковой обработки доля первичных частиц значительно возрастает (рис. 1).

Результаты ПЭМ подтверждают формирование УУКМ с частицами глобулярного углерода, распределенными в аморфной, пористой углеродной матрице и присутствие в конечном материале как агрегатов глобулярного углерода, так и первичных частиц сферической формы.

Параметры пористой структуры полученного композита были рассчитаны по изотерме адсорбции азота. Удельная поверхность по БЭТ композита составила 650 м²/г.

Сравнение с образцом пористого углерода, полученного в тех же условиях, но не модифицированного глобулярным углеродом, показывает, что в присутствии глобулярного углерода характер пористой структуры существенно не меняется. Так же, как и не модифицированный образец, полученный композит представляет собой материал с развитым объемом как микро-, так и мезопор, размер пор при этом сохраняется на том же уровне - $8 \pm 0,5 \text{ \AA}$ и $80 - 100 \text{ \AA}$ соответственно.



10×10 мкм

Рис.1. АСМ изображение пленки, полученные из дисперсии глобулярного углерода Т 900 для композиции ПВХ-ПВДХ (1:1), нанесенных на кремниевую подложку из $1 \times 10^{-2} \%$ масс. раствора в тетрагидрофуране после облучения ультразвуком (44 кГц, 75 Вт) в течение 1,5 ч. и обработки спиртовым раствором щелочи и термообработки до $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Таблица 1.

Параметры пористой структуры углеродных материалов, полученных термообработкой полихлорвинилена и его композиции с глобулярным углеродом в среде CO_2 ($200 \text{ }^\circ\text{C} - 2 \text{ ч}$, $400 \text{ }^\circ\text{C} - 2 \text{ ч}$, $900 \text{ }^\circ\text{C} - 2 \text{ ч}$).

Исходный материал	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Метод НК	Адсорбционная ветвь		
			$V_{\text{микро}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	D , Å	$V_{\text{мезо}}$, $\text{см}^3/\text{г}$
Полихлорвинилен, полученный дегидрохлорированием хлорированного ПВХ	1103	0,35	8,5	0,28	80
То же с добавкой глобулярного углерода (5% масс. от хлорированного ПВХ)*	653	0,23	8,2	0,23	101

* Глобулярный углерод с размером первичных частиц $50 - 70 \text{ нм}$ получен на лабораторной установке термоокислительным пиролизом каталитического газойля.

Литература

1. Кряжев Ю.Г., Букалов С.С., Дроздов В.А., Лихолобов В.А. // ЖФХ. 2007. Т. 81. № 3. С. 1
2. Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Дроздов В.А. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. - № 4. - С.366-370

МИКРО- И МЕЗОПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ АДсорбЕНТЫ, МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СУПЕРконденсаторов и носители катализаторов из высокозольной биомассы

Елецкий П.М., Яковлев В.А.

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

Растительная биомасса широко применяется в качестве предшественника углеродных материалов с развитой пористостью. Высокозольная биомасса, содержащая в своем составе повышенное количество минеральной компоненты, основную часть которой составляет аморфный диоксид кремния, является перспективным предшественником пористых углеродных материалов, за счет возможности использования теплотных свойств минеральной фазы. Наиболее распространенной и доступной высокозольной биомассой является рисовая шелуха (далее – РШ), содержащая в своем 13 – 23 % минеральной компоненты, состоящей более чем на 95 % из SiO₂. В совокупности с проблемами переработки РШ, как крупнотоннажного отхода сельского хозяйства, она является привлекательным предшественником пористых углеродных материалов.

Данная работа посвящена получению из РШ углеродных материалов (УМ) с развитой микро-, либо мезопористой структурой с применением двух разных подходов. Микропористые материалы получали методом щелочной активации, с использованием КОН при 700–900°C, мезопористые – путем термообработки при 750–1000°C с применением в качестве агента для взаимодействия с теплотной фазой порошкообразных карбонатов натрия и калия – как в виде эвтектической смеси, так и по-отдельности. РШ предварительно карбонизировали в реакторе с кипящим слоем катализатора глубокого окисления при 450–600°C с получением пористых углерод-кремнеземных нанокомпозитов (C/SiO₂) с содержанием SiO₂ 35–82 вес. % и удельной поверхностью по БЭТ до 250 м²/г.

В результате, при активации КОН C/SiO₂ при были получены образцы микропористых УМ с удельной поверхностью по БЭТ (A_{БЭТ}) до 3500 м²/г, объемом пор (V_Σ) до 3,0 см³/г, объемом микропор (V_μ) до 1,9 см³/г. Тестирование адсорбционных свойств образцов показало их высокую адсорбционную емкость по отношению к H₂ – до 6,3 вес. % (77 К, 50 атм.) и CH₄ – до 41 вес. % (273 К, 60 атм.).

Переход на пилотный уровень получения микропористых УМ (по 20–50 г за эксперимент) позволил воспроизвести образцы с A_{БЭТ} до 3300 м²/г, V_Σ до 2,1 см³/г и V_μ – до 1,7 см³/г. Кроме того, тестирование электрофизических свойств партии микропористого УМ (A_{БЭТ} = 2740 м²/г, V_Σ = 1,5 см³/г, V_μ = 1,4 см³/г) в качестве материала для электродов конденсаторов повышенной емкости показало его значительную удельную емкость – 160 Ф/г, при использовании в качестве электролита 1M LiBF₄/ACN.

Мезопористые УМ были получены как из карбонизированной, так и из исходной РШ путем термообработки с механической смесью карбонатов натрия и калия при 750–1000°C. На рис. 1 приведено изображение ПЭМ образца мезопористого УМ, полученного при 900°C. A_{БЭТ} данных материалов достигла 1700 м²/г, V_Σ 1,5 см³/г и объемная доля мезопор – более 80 %.

Переход на пилотный уровень приготовления мезопористых УМ позволил получить образцы, количеством до 200 г за эксперимент, с удельной поверхностью до 1200 м²/г, объемом пор до 1,2 см³/г и долей мезопор так же свыше 80 %.

Тестирование мезопористых УМ показало перспективность их применения качестве носителей катализаторов.

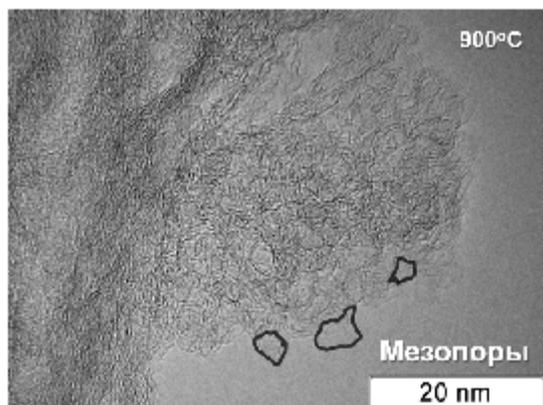


Рис. 1. Снимок ПЭМ образца мезопористого УМ с $A_{БЭТ} = 1600 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\Sigma} = 1,4 \text{ см}^3/\text{г}$, $V_{\text{мезо}} = 1,1 \text{ см}^3/\text{г}$, полученного при 900°C

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-4805.2011.3)

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ СИНТЕЗА НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Железников К.А., Зеленин В.И., Журавлев В. Д., Петров А.С.

*Уральский Федеральный Университет имени первого президента России Б.Н.Ельцина.
Физико-технологический институт. 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 21*

Получение оксидных материалов для производства катализаторов, сорбентов, керамики, химических источников тока является актуальной задачей, требующей применения комплекса методов синтеза. Их исследованию посвящена работа, результаты которой представлены в настоящем сообщении. Выбор методов производился с учетом возможности использования несложного оборудования и нестандартного, дешевого и доступного сырья.

Методом сжигания нитрат-органических перкурсоров получены диоксид циркония, электролит $\text{Li}_3\text{NiCoMnO}_6$. Установлены зависимости изменения температуры горения и убыли массы при прокаливании от содержания органических компонентов. Анализ дифрактограмм и снимков электролита на электронном микроскопе позволил оптимизировать технологические режимы синтеза.

Исследованы методы получения диоксида циркония путем гомогенного осаждения и пиролиза аэрозоля. Установлено влияние условий синтеза на величину удельной поверхности, однородность, состав и структуру образцов.

Проведен сравнительный анализ исследованных методов. Показано, что гомогенность и развитая поверхность композитов и их предшественников, способствует улучшению функциональных характеристик синтезированных материалов.

Литература

1. Mukasyan A. S., Epstein P., Dinka P. Solution combustion synthesis of nano materials // Proceedings Combustion Institute. 2007. V.31. N.2. P.1789-1795.
2. Bera Paratasarathi, Patil K.C., Jayaram V., Hegde M.S., Subbanna G.N. Combustion synthesis of nanometal particles supported on α -Al₂O₃: CO oxidation and NO reduction catalysts. // J. Mater. Chem. 1999.V.9.P.1801-1805.
3. Boškovic S.B., Matovic B.Z., Vlajic M. D., Kristic V.D. Modified glycine nitrate procedure (MGNP) for the synthesis of SOFC nanopowders // Ceramics International. 2007. V.33. P.89-93.
4. Despande K., Mukasyan A., Varma A. Aqueous Combustion Synthesis of Strontium-Doped Lanthanum Chromite Ceramics. // J.Amer.Ceram. Soc. 2003. V.86. N.7. P. 1149-1154.
5. Toniolo J.C., Lima M.D., Takimi A.S., Bergmann C.P. Synthesis of alumina powders by the glycine-nitrate combustion process. // Mater. Res. Bull. 2005. V.40. P. 561-571.
6. Biamino S., Fino P., Pavese M., Badini C. Alumina-zirconia-yttria nanocomposites prepared by solution combustion synthesis. // Ceramics International. 2006. V.32. I.5 P. 509-513.
7. Qin Mingli, Du Xueli, Li Zixi, Humail Islam S., Qu Xuanhui. Synthesis of aluminium nitride powder by carbothermal reduction of a combustion synthesis precursor. // Materials Research Bulletin. 2008. V.43. N. 11. P. 2954-2960.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ РЕЗИН С ОКИСЛЕННЫМ ТЕХНИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ

Раздьяконова Г.И., Киселёва Е.А.

Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, 644040, г.Омск, Нефтезаводская, 54

Для сцепления протектора высокоскоростных шин с мокрым и сухим полотном дорожного покрытия и тем самым сокращения тормозного пути автомобиля желательное использование в протекторной резине шин наполнителей, разных по гидрофильности. Наполнитель с гидрофобной поверхностью увеличивает дисперсионную составляющую свободной поверхностной энергии резины, обеспечивая малый тормозной путь автомобиля на сухом дорожном полотне, а с гидрофильной – полярную, что важно для аквапланирования шин на мокром и скользком ледяном дорожном покрытии. Несмотря на важность указанных эксплуатационных характеристик шин, не существует метода, с помощью которого можно прогнозировать свойства резин и обосновать выбор наполнителей для них. Роль кислородсодержащих групп на поверхности технического углерода (протоногенных – карбоксильных и фенольных, не протоногенных хинонных и др.) не ограничивается только замедлением скорости вулканизации резиновых смесей. Важным показателем свойств резин является свободная энергия поверхности вулканизатов, а именно, полярная и дисперсионная составляющие, ответственные за коэффициент трения шин на мокром и сухом дорожном покрытии соответственно.

Цель исследования состояла в оценке влияния окисленного технического углерода на полную свободную энергию γ_s резин. Объекты исследования - стандартные резины на

основе натурального каучука, наполненные техническим углеродом N121 с разной степенью его окисленности.

Окисление технического углерода проводили перекисью водорода на стадии его грануляции.

Свободную поверхностную энергию резин оценивали значениями углов смачивания поверхности вулканизатов жидкостями с разными поверхностными натяжениями и полярностью. Углы смачивания зависят от природы полимера и наполнителей. Резиновые смеси изготавливали в закрытом резиносмесителе в одно и то же время, по одинаковой технологии, с ингредиентами их одних и тех же упаковочных мест.

Значения γ_s рассчитывали из углов смачивания поверхности вулканизатов каплями жидкостей (методом «лежащей» капли) [1]. Относительную гидрофильность кислородсодержащих групп рассчитывали с учётом их групповых вкладов [2], а в качестве эталона сравнения приняли гидрофильность групп канального технического углерода К 354, как наибольшую из испытываемого ряда окисленных образцов технического углерода.

Выявлено, что преобладающей во всех образцах резин является дисперсионная компонента γ_s , что обусловлено гидрофобным характером молекул каучука и большей части поверхности технического углерода.

Зависимость γ_s резины от свободной энергии технического углерода γ_s (ТУ) в её составе имеет линейный вид $\gamma_s = 0,14 \cdot \gamma_s$ (ТУ) + 31 и демонстрирует сильную зависимость от γ_s наполнителя, которое по разным источникам составляет от 70 до 110 мДж/м².

Однако, как выявлено в данной работе, между поверхностной энергией резин и другими свойствами её наполнителей и каучука – довольно сложная взаимосвязь, поскольку с одной стороны γ_s возрастает с увеличением гидрофильности наполнителя за счет роста полярной составляющей, с другой – снижается из-за низкого поверхностного натяжения не адсорбированного низкомолекулярного каучука из его полидисперсной смеси.

Литература

1. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров / Пер. с англ.: под ред. А.Я. Малкина. - М.: Химия, 1976. – 416 с.
2. Moriguetii J. [et all] Van der Waals volume and the related parameters for hydrophobicity in structure- activity studies / Chem. Pharm. Bull. -1976. - V.24. - № 8. - P. 1799-1806.

ДИНАМИКА СТАБИЛИЗАЦИИ УПАКОВКИ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ ПРИ ИХ КОМПАКТИРОВАНИИ СЖАТИЕМ

Раздьяконова Г.И., Киселёва Е.А.

*Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, 644040,
г. Омск, Нефтезаводская, 54*

Из анализа технологий компактирования наночастиц (холодное статическое прессование с односторонним или двусторонним приложением давления, горячее аксиальное прессование, холодное или горячее изостатическое прессование в гидро- или газостатах, магнитно-импульсное, ударное, взрывное и ультразвуковое прессование, метод кручения пуансона под высоким давлением, метод равноканального углового прессования, центрифугирование, осмотическая фильтрация, фильтрация под давлением [1]) нами установлено, что, основными параметрами компактирования являются давление прессования и способ его приложения, среда и скорость проведения процесса, а главными проблемами компактирования являются обеспечение равномерной плотности порошков по объему [2,3].

Исследование сборки дисперсных частиц в структурноупорядоченные системы проводили путём компактирования стеклосфер методом одноосного сжатия.

Для оптимизации условий (времени и давления) компактирования модельной среды оценивали изменение высоты слоя стеклосфер с диаметром 1,8 и 2,5 мм методом фотосъёмки с последующей обработкой снимков в редакторе векторной графики компьютерной программы CorelDRAW (Рис.1). Высоту модельного слоя стеклосфер подбирали с учетом соотношения высоты и диаметра реальных таблеток, получаемых в пресс-форме.



Рисунок 1 - Фотосхема модельного эксперимента компактирования однородно-дисперсного стеклянного бисера диаметром 1,8 мм под нагрузкой 1,2 кг.

На рисунке 2 (а, б) показано изменение высоты слоя стеклосфер при компактировании под нагрузкой от 0,4 кг до 1,6 кг, измеренное с относительной погрешностью 0,2%.

На рисунке отчетливо виден колебательный ход смещения платформы с грузами, обусловленный наличием метастабильной структуры компактов независимо от формы частиц и приложенного давления. Колебательный ход движения частиц может быть обусловлен природой частиц, в частности адгезионными силами и трением поверхностей.

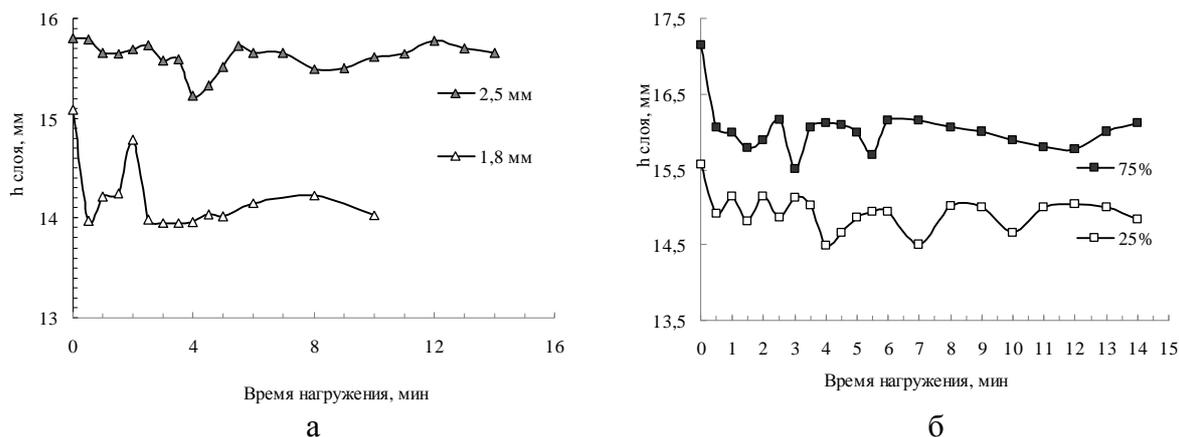


Рисунок 2 (а, б) - Динамика изменения высоты слоя стеклосфер диаметром 1,8 и 2,5 мм (а) и их смеси с содержанием мелкой фракции 25% и 75% (б) под одинаковой нагрузкой (1, 2 кг) во времени.

Причиной наблюдаемого колебательного характера толщины слоёв является, по нашему мнению, движение глобул при прессовании (рис. 3).



Рисунок 3 - Механизмы движения глобул при прессовании: без деформации (а), с деформацией (б), удаление частиц (в), скольжение (г) и разрушение (д).

При упаковке глобул могут происходить одновременно разные виды их движения, что обуславливает движение слоёв, в том числе в направлении приложения силы, и метастабильность упаковки в целом. Из характера движения стеклосфер следует, что, независимо от их размера и полидисперсности, их упаковка протекает по механизму упругой деформации со сближением, затем перемещения частиц путём скольжения друг относительно друга (на кривой компактирования появляется нижний экстремум), при этом возможно появление расклинивающего давления на соседние частицы в верхнем ряду, что приводит к удалению их друг от друга (на кривой компактирования появляется верхний экстремум). Амплитуда колебаний затухает медленно и система в заданный промежуток выдержки под давлением не приближается или медленно приближается, как показано на рисунке 2 (а, б) (нижние кривые), к постоянной плотности упаковки.

Выводы

Обнаружен колебательный ход изменения толщины сжатого давлением компакта стеклосфер.

Литература

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. - 2-е изд., испр. - М.: Физматлит, 2007. - 414 с.
2. Болтачев Г.Ш., Волков Н.Б. Моделирование процесса компактирования нанопорошков в рамках гранулярной динамики // Ж. технич. Физики. Т. 81. В. 7. С.18-29.
3. О.Л. Хасанов и др. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий//Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008

МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНОГО ГЕМОСОРБЕНТА ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОМ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ

Корниенко Н.В., Пьянова Л.Г., Бакланова О.Н., Княжева О.А., Седанова А.В.

Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, г. Омск, ул. Нефтезаводская, д. 54; e-mail: medugli@ihpp.oscsbras.ru

На современном этапе наиболее перспективными материалами для аппликационной сорбции гнойных поверхностей признаются различного рода углеродные сорбенты, позволяющие интенсивно извлекать продукты метаболизма, тканевой детрит, микробные клетки и их токсины при прямом контакте с гнойной поверхностью. Однако, отсутствие достаточно выраженного бактерицидного воздействия сорбционных средств на сорбированных в большом объеме микроорганизмов и их токсинов может приводить к замедлению очищения раневой поверхности.

Поэтому продолжается поиск новых аппликационных материалов с многокомпонентными свойствами воздействия на гнойный очаг, современных патогенетически обоснованных противовоспалительных средств, которые ускоряли бы процессы очищения гнойных ран и полостей от патологического отделяемого, стимулировали процессы регенерации. Таким образом, проблема раневой инфекции актуальна и нуждается в дальнейшем изучении.

Применение перевязочных средств на основе модифицированных углеродных сорбентов, обладающих хорошей кинетикой сорбции в комплексном лечении гнойно-септических и ожоговых ран, позволяет резко снизить токсические свойства самой раны, очистить ее от гнойного содержимого и некротических тканей. Из сказанного выше следует, что актуальным является создание сорбентов, модифицированных веществами, обладающими антибактериальными, бактерицидными противовоспалительными свойствами.

Известно, что данными свойствами обладают некоторые N-виниламиды, например поли-N-винилпирролидон.

В докладе приведены результаты по разработке способа модифицирования поверхности мезопористого углеродного сорбента N-винилпирролидона с его последующей полимеризацией.

Проведены стендовые медико-биологические испытания полученного модифицированного образца углеродного гемосорбента в Центральной научно-исследовательской лаборатории Омской государственной медицинской академии под руководством д.м.н., профессора Долгих Т.И. Согласно полученным результатам установлено наличие антибактериальных свойств у образца углеродного сорбента, модифицированного N-винилпирролидоном с его последующей полимеризацией, по отношению к исследуемой патогенной микрофлоре.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЛОНГИРОВАННОГО ДЕЙСТВИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО ВЕТЕРИНАРНОГО ПРЕПАРАТА «БЕТУЛИН В УГЛЕРОДНОЙ МИКРОСФЕРЕ»

Корниенко О.С., Пьянова Л.Г., Дроздов В.А., Седанова А.В., Лавренев А.В.

Институт проблем переработки углеводов Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, г. Омск, ул. Нефтезаводская, д. 54; e-mail: medugli@ihpp.oscsbras.ru

Углеродные энтеросорбенты давно используются в России и хорошо зарекомендовали себя в ветеринарии для лечения крупного рогатого скота, лошадей, свиней, птиц, пушных зверей и мелких домашних животных в качестве адсорбирующего и детоксицирующего средства: при острых и хронических отравлениях ядами растительного происхождения, пестицидами, соединениями тяжелых металлов, мышьяка, алюминия и недоброкачественными кормами; при заболеваниях, сопровождающихся развитием эндогенного токсикоза, процессами брожения и гниения в кишечнике, при внутриутробной интоксикации.

В последние годы разработка и исследование новых, эффективных, безвредных, комплексных препаратов, для профилактики и лечения болезней желудочно-кишечного тракта животных и птиц является актуальным направлением ветеринарной науки. Особый интерес вызывают разработки лекарственных средств, обладающие пролонгированным действием, так как они не только более удобны в применении, но и реже вызывают побочные эффекты.

В Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем переработки углеводов Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН) разработана технология получения композиционного ветеринарного препарата нового поколения «Бетулин в углеродной микросфере» (БУМ). Препарат создан на основе нанопористой матрицы - углеродной микросферы, в которую импрегнирован биологически активный компонент, обеспечивающий проявление иммунокоррегирующих, иммуномоделирующих, противовирусных свойств препарата.

Полученный по разработанной технологии ветеринарный препарат «БУМ» в дальнейшем предполагается использовать как лекарственное средство пролонгированного действия. Таким образом, изучение миграции бетулина в условиях моделирующих биологическую среду организма - является важным этапом исследования, позволяющих оценить эффективность полученных образцов препарата «БУМ». Так как основное действие препарата будет направлено на его работу в желудочно-кишечном тракте в кислой и слабощелочной среде, то для исследования миграции бетулина с поверхности экспериментальных образцов ветеринарного препарата «БУМ» были изучены в условиях химического моделирования среды желудка и кишечника. Для количественного определения бетулина в водных растворах разработана методика количественного его определения хромато-масс-спектрометрией.

Согласно полученным результатам исследования установлено, что разработанный ветеринарный препарат «БУМ» обладает пролонгированным действием. При этом биологически активный компонент мигрирует с поверхности углеродного носителя лучше в растворе гидрокарбоната натрия (модель среды кишечника), по сравнению с раствором соляной кислоты (модель среды желудка).

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ МЕТАЛЛОВ, НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛХЛОРИДА С ВИНИЛИДЕНХЛОРИДОМ.

^aКостюченко А.С., ^bФисюк А.С., ^aКряжев Ю.Г.

^aИнститут проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук,

644040 Омск, ул. Нефтезаводская, 54

^bФГБОУ ВПО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского», 644077, Омск, проспект Мира 55-а
voler13@yandex.ru

Известно, что действие оснований на галогенсодержащие полимеры, такие как поливинилиденхлорид (ПВДХ) или поливинилхлорид (ПВХ), приводит к дегидрохлорированию с образованием полимеров с системой сопряженных кратных связей [1,2]. Ранее было показано, что ПВДХ и композиции ПВХ-ПВДХ могут быть использованы для получения углеродных материалов. Существует несколько подходов для синтеза таких материалов: химическое дегидрогалогенирование [3], химическое дегидрогалогенирование с последующим нагреванием образующегося продукта [4-7], высокотемпературная карбонизация [8]. Отмечалось [7], что полихлорвинилены, получаемые при неполном химическом дегидрохлорировании ПВДХ, образуют углеродные материалы в необычно мягких условиях (нагревание до 200 °С).

В данной работе предлагается низкотемпературный способ получения углеродных материалов на основе сополимера винилхлорида и винилиденхлорида (IXAN SGA-1, производитель SolVin, Франция). Кроме того, рассматривается способ получения углеродных композитных материалов, содержащих наночастицы металлов (Cu, Pd), перспективных в качестве катализаторов.

Установлено, что при дегидрохлорировании щелочью (KOH) в среде тетрагидрофурана из хлорсодержащего сополимера удаляется 70-80% хлора с образованием продукта, содержащего полиеновые структуры. Нагревание полученного продукта (300 °С, 3 ч, N₂) обуславливает удаление оставшегося хлора и межцепочечную конденсацию полиеновых макромолекул с формированием углеродных структур.

Было показано, что удельная поверхность конечного углеродного материала существенно зависит от условий синтеза полиенов (температура, добавки CaCl₂ в качестве порообразователя). Определены условия, позволяющие получать мезопористый углеродный материал с поверхностью от 20 м²/г до 350-400 м²/г.

Разработан метод синтеза композиционного материала, представляющего собой углеродную матрицу со стабилизированными в ней наночастицами металлов (Cu, Pd). Для этого соли (Pd(OAc)₂, CuCl₂) вводили в раствор хлорполимера в тетрагидрофуране, восстанавливали их гидразингидратом, а затем полимер дегидрохлорировали. Таким образом были получены образцы с содержанием металлов в интервале 1-7% масс. Далее полученный материал подвергли низкотемпературной карбонизации. По данным просвечивающей электронной микроскопии размер частиц металла в предшествующем углеродного материала составляет 3-20 нм. Удельная поверхность полученных металлоуглеродных композитов составляет 300-420 м²/г.

Углеродные материалы, содержащие наночастицы палладия, проявили каталитическую активность при гидрировании ацетилен до этилена и в реакции Хека.

Литература

1. С.Е. Евсюков, Ю.П. Кудрявцев, Ю.В. Коршак // *Успехи химии* 1991, **60**, 764

2. M.Kijima, S.Mukai, K.Ohmura, H.Shirakawa // *Synthetic Metals* 1999, **101**, 59.
3. T.Yoshioka, T. Kameda, S. Imai // *Polymer Degradation and Stability* 2008, **93**, 1979
4. P.Pendleton, B. Vincent, M.L Hair, *Journal of Colloid and Interface Science* 1981, **80**, 512.
5. Y.J. Kim, Y. Horie, S. Ozaki, Y. Matsuzawa, H. Suezaki // *Carbon* 2004, **42**, 1491
6. Кряжев Ю.Г., Букалов С.С., Дроздов В.А., Лихолобов В.А. // *Журнал Физ. Химии* 2007, **3**, 1.
7. Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Дроздов В.А. и др. // *Физикохимия поверхности и защита материалов* 2009, **4**, 366
8. B. Xua, F. Wua, S. Chena, Z. Zhoua, G.Caob // *Electrochimica Acta* 2009, **54**, 2185

ПЬЕЗОРЕЗИСТИВНЫЙ ЭФФЕКТ В ГРАФЕНОВЫХ ЛЕНТАХ РАЗНЫХ ТИПОВ

Ляпкосова О.С., Лебедев Н.Г.

*Волгоградский государственный университет, пр-т Университетский, 100, Волгоград, 400062
lyarkosovaolga@mail.ru*

В работе рассматривается изменение электропроводности углеродных нанотрубок и графеновых лент [1], обусловленное приложением деформации – эффект пьезосопротивления [2].

Зонная структура графита описывается с помощью хорошо известного двумерного дисперсионного соотношения, которое в рамках модели Хаббарда в π -электронном приближении Хюккеля имеет вид [1]:

$$e(k_x, k_y) = \pm g_0 \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x R}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y R}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y R}{2}\right) \right\}^{1/2}, \quad (1)$$

где g_0 – интеграл перескока (матричный элемент перехода) электрона с одного узла на другой: $g_0 \approx 1.4$ эВ – резонансный параметр метода MNDO [3]; k_x и k_y – разрешенные значения волновых векторов в зоне Брюллюэна.

Эффект пьезосопротивления моделировался путем линейных деформаций растяжения и сжатия, реализованных с помощью варьирования длин межатомных связей, которые отражаются в изменении параметров решетки. Принимая во внимание малые смещения атомов, зонную структуру можно разложить в ряд, ограничиваясь первыми двумя слагаемыми:

$$e(k_x, k_y) \approx e_0(k_x, k_y) + R \frac{\partial e}{\partial R} d, \quad (2)$$

где $e_0(k_x, k_y)$ – зонная структура недеформированного графена, совпадающая с первым соотношением, d – относительное изменение длины С-С связи. Второе слагаемое дает поправку к зонной структуре.

Для проведения сравнительного анализа рассмотрим пьезорезистивный эффект в однослойных углеродных нанотрубках. Графеновые ленты имеют изоспектральную

зонную структуру, поэтому результаты, полученные для УНТ, справедливы и для графеновых лент.

Исследования показали, что под влиянием деформации сжатия происходит уменьшение ширины запрещенной щели полупроводящей нанотрубки, что означает усиление ее проводящих свойств. Под влиянием деформации растяжения также происходит изменение зонной структуры УНТ. У полупроводниковых трубок увеличивается запрещенная зона, что уменьшает их проводимость, а металлические остаются проводящими. Например, ширина запрещенной зоны у НТ (10,0) составляет $E_g \approx 0.5$ эВ. Если подвергнуть нанотрубку максимально возможному сжатию (т.е. на 25% от первоначальной длины), то E_g уменьшится в 2 раза.

Проводимость графеновых лент усиливается при продольном сжатии и уменьшается при растяжении. Путем варьирования внешней механической нагрузки, можно создавать наноматериалы с модуляцией ширины запрещенной зоны, а, следовательно, с контролируемо изменяемыми проводящими свойствами.

Эффект пьезосопротивления характеризуется тензорами эластопроводимости, эластосопротивления и пьезосопротивления. Компоненты тензора эластопроводимости определяются из следующего выражения [2]:

$$\frac{\Delta S_{ab}}{S_0} = M_{abnm} e_{nm}, \quad (2)$$

где ΔS_{ab} - изменение проводимости под действием относительной деформации e_{nm} .

Используя метод функций Грина [4] в рамках модели Хаббарда [5], можно окончательно получить выражение для однородной проводимости графена:

$$s = -\frac{(2p)^2}{2k_B T} \frac{e^2}{Vh} \sum_k \left(\frac{\partial \epsilon(k)}{\partial k} \right)^2 \frac{1}{1 + ch \left(\frac{2\epsilon(k)}{k_B T} \right)} \quad (3)$$

где $\epsilon(k)$ – зонная структура деформированного графена.

На основе полученной формулы (3) был проведен теоретический расчет тензора эластопроводимости для УНТ и графеновых лент разных типов. Для всех проводящих углеродных нанотрубок его расчетное значение одинаково и равно 6.2 для «arm-chair» нанотрубок и 8.5 для типа «zig-zag». Для полупроводящих нанотрубок значение тензора уменьшается с увеличением их диаметра.

Расчетные значения тензора эластопроводимости для графена соответствуют:

$$M = \begin{pmatrix} M_{xx} & M_{xy} \\ M_{yx} & M_{yy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 5.6 & 5.45 \\ 5.45 & 5.2 \end{pmatrix} \quad (6)$$

Теоретический расчет находится в согласии с экспериментальными данными для пленок поликристаллического кремния p-типа [6].

Пьезорезистивный эффект может быть использован для практической идентификации УНТ, разработки устройств преобразования электромеханической энергии, полупроводниковых приборов и «топологических диэлектриков» на основе графеновых лент.

Работа проведена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 - 2013 годы» (проект № НК-16(3)).

Литература

1. П. Харрис. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века. М.: Техносфера, 2003, 336 с.
2. Г. Л. Бир, Г. Е. Пикус. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. М.: Наука, 1972, 584 с.

3. Н. Ф. Степанов Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир., 2001.
4. С. В. Тябликов Методы квантовой теории магнетизма. М.: Наука, 1975, 528 с.
5. Ю. А. Изюмов, Н.И.Чашин, Д.С. Алексеев. Теория сильно коррелированных систем. Метод производящего функционала. М.: Регулярная и хаотическая динамика, 2006, 384 с.
6. В. А. Гридчин, В. М. Любимский, *Физика и техника полупроводников* 2004, Т. **38(8)**, С. 1013 – 1017.

ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ И ИХ СОСТАВЛЯЮЩИХ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДЕФРАКЦИИ

Ю.В. Сурувикин, А.Д.Морозов, И.В Муромцев, А.А. Дроздов.

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040, г.Омск, ул. Нефтезаводская, 54.
suruv@ihpp.oscbbras.ru*

Настоящая работа является продолжением исследований по разработке научных основ «матричного» синтеза гранулированных углерод-углеродных (С/С) материалов на основе нанодисперсного и пиролитического углеродов. Одной из приоритетных целей исследований является установление научно-обоснованных закономерностей «строение-свойство».

В работе приведены результаты рентгеноструктурных исследований образцов С/С композиционных материалов и их составляющих. В качестве объектов исследований рассматривались: нанодисперсные глобулярные углеродные материалы (НГУ) типа П234, П514, П803 и Т900; нанокompозиты, синтезированные при различных условиях на основе этих НГУ; а также пиролитический углерод, образующийся на стенках реакционного пространства во время синтеза нанокompозитов.

Исследование проведено на порошковом дифрактометре Bruker D8 Advance в $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ излучении. Величина межплоскостного расстояния d_{002} определялась методом введения внутреннего стандарта (кристаллический кремний). Размеры области когерентного рассеивания оценивались по углам в ближней области и рассчитывались по формуле Селякова-Шеррера.

Рентгенограммы объектов исследования имеют характерный вид для углеродных материалов с неоднородной преимущественно турбостратной структурой. Исследования показали, что, по мере формирования нанокompозитов, происходит постепенное «упорядочение» структуры материала. При этом установлено, что композиты на основе НГУ П234 имеют менее упорядоченную структуру, чем композиты на основе НГУ П514 и П803. Во всех случаях наблюдается зависимость структурных параметров синтезируемых образцов от температуры их получения. С повышением температуры увеличивается доля высокоупорядоченного углерода.

Установлено, что рост кристаллитов пироуглеродных пленок, образующихся в условиях протяженной поверхности, выше, чем у пироуглерода, образующегося в условиях ограниченного пространства нанопористых систем НГУ. Пироуглеродные отложения имеют близкую структуру к структуре НГУ Т900 и С/С композитов с максимальной долей пиролитического углерода. Среди образцов НГУ наиболее упорядоченной структурой обладает НГУ Т900, а наименее – НГУ П234.

СОСТАВ И МОРФОЛОГИЯ КАЛЬЦИЙАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МИКРОСФЕР

Орешкина Н.А.^а, Мазурова Е.Н.^б, Шаронова О.М.^б

^а *Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, e-mail: shar@icst.ru*

^б *Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск*

Для летучих зол базового алюмосиликатного состава - тип S (sialic) описаны 5 типов микросфер - ценосферы, плеросферы, сплошные прозрачные сферы, прозрачные сферы с кристаллами внутри, ферросферы [1]. Наиболее изученными из них являются ценосферы (полые алюмосиликатные микросферы). Содержание CaO в них <5 мас.%, а соотношение SiO₂/Al₂O₃ варьирует в интервале 1,6-3,6 [2]. В летучих золах с высоким содержанием кальция – тип CS (calsialic) образуются микросферы кальций-алюмосиликатного состава. Согласно данным [3] содержание CaO в них изменяется в широких пределах – от 0 до 60 мас.%. По реакционной способности в отношении кислот они разделены на 4 группы: (1) CaO > 25 мас.%; (2) CaO < 25 мас.%; (3) безкальциевые; (4) каолинитные. Массовое соотношение SiO₂/Al₂O₃ =1,22 в этих микросферах близко таковому в каолините во всей области составов. Показано также, что в микросферах высококальциевых зол других углей соотношение SiO₂/Al₂O₃ может составлять как 4,7 так и 0,5. Таким образом, состав микросфер в высококальциевых золах варьирует в еще большем интервале, что приводит к более разнообразной морфологии, которая остается малоизученной на настоящий момент.

Целью данной работы является исследование состава и морфологии кальций-алюмосиликатных микросфер в высококальциевых золах, методом растровой электронной микроскопии и микрозондового анализа.

Объектом исследования являются кальцийалюмосиликатные микросферы высококальциевых зольных продуктов от сжигания бурых углей Канско-Ачинского бассейна, отобранных с каждого из четырех полей электрофильтров (1 - 4 поле ЭФ) Красноярской ТЭЦ-2 [4]. Изучение морфологии глобул индивидуальных микросфер проводили с использованием растрового электронного микроскопа ТМ-1000 Hitachi, количественный элементный состав определяли с помощью энергодисперсионного спектрометра (EDS). Диапазон определяемых элементов составил от Na до U.

Анализ электронно-микроскопических снимков зольных продуктов 1 и 4 поля ЭФ, приведенных в качестве примера на рис.1, показал, что они значительно отличаются по размерам и представлены большим разнообразием микросфер разного размера, оттенков и морфологии. Например, средний диаметр продукта 1 поля составляет 11,7 мкм, а величина d₉₀ – около 40 мкм; для 4 поля эти величины составляют 3,5 мкм и 12 мкм, соответственно [4]. В отличие от алюмосиликатных зол, в которых преобладают гладкие

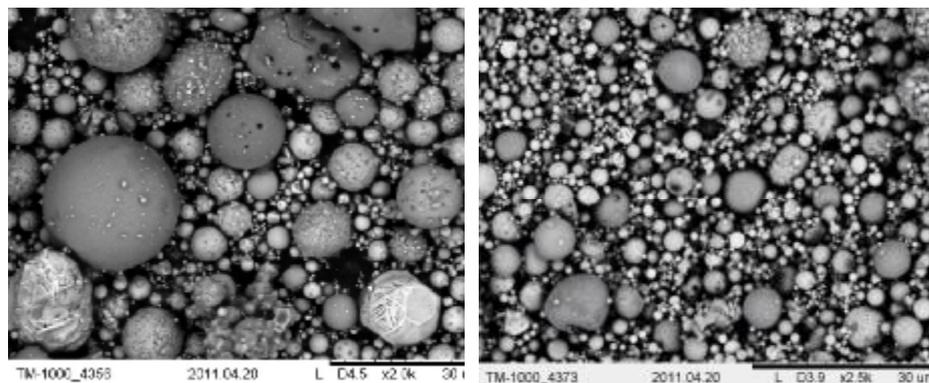


Рис.1. Электронно-микроскопические снимки зольных продуктов 1 поля (слева) и 4 поля (справа) ЭФ

остеклованные микросферы в изученных зольных продуктах преобладают глобулы с рельефной тонко- или крупнокристаллической структурой.



На рис. 2 приведены 4 основных морфологических типа глобул: (1) гладкие – остеклованные с субмикро- и наноструктурой; (2) тонкокристаллические, наиболее распространенные и разнообразные по морфологии поверхности; (3) крупнокристаллические с выраженным рельефом поверхности и (4) ферросферы с характерной для них морфологией – блочными (рис.2), пластинчатыми и другими структурами.

Изучение химического состава разных типов микросфер, показало существенные отличия (табл.1). В гладких микросферах наблюдается наиболее высокое содержание Si (44-96 мас.%) при пониженном содержании Ca (1,9-31 мас.%) и Fe (0-8,3 мас.%). В них

Рис.2. Морфологические типы глобул

может присутствовать до 6 мас.% калия. По сравнению с ними в тонкокристаллических микросферах снижается содержание Si (3,6-77,8 мас.%) и несколько увеличивается содержание кальция Ca (4,8-54,5 мас.%) и Fe (5,8-27 мас.%). Основным отличием крупнокристаллических микросфер является самое высокое содержание Ca (43-80 мас.%), при этом становится меньше Al (0-5,2 мас.%) и Si (2,1-24,5 мас.%). Ферросферы в отличие от этих трех типов, содержат максимально высокое содержание Fe (36,1-88,5 мас.%), они также могут содержать достаточно много Ca (4,7-40,5 мас.%) и Si (2,1-24,5 мас.%).

Таблица 1. Химический состав кальцийалюмосиликатных микросфер

№	Тип	Содержание, мас.%							
		Ca	Al	Si	Fe	Mg	S	K	Na
1	Гладкие	1,9-31	1,7-27	44-96	0-8,3	1,3-5,1	0-1,3	0-6	
2	Тонкокристаллические	4,8-54,5	1,3-16,9	3,6-77,8	5,8-27	2,4-5,2	1,1-3,5	0-5	0-1,1
3	Крупнокристаллические	43-80	0-5,2	3,9-24,5	4,8-18,7	0-14	0-5		
4	Ферросферы	4,7-40,5	1,0-4,9	2,1-24,5	36,1-88,5	0-2,2	0-3,5		

Таким образом, для кальцийалюмосиликатных микросфер высококальциевых летучих зол идентифицированы 4 основных морфологических типа глобул и описаны особенности их химического состава.

Литература

1. G. Fisher, B. Prentice, D. Silberman, J. Ondov, A. Bierman, R. Ragaini, A. McFarland, *Env. Science Technology* 1978, **12**, 447.
2. N. Anshits, O. Mikhailova, A. Salanov, A. Anshits, *Fuel* 2010, **89**, 1849.
3. M. Enders, *Cement and Concrete Research* 1995, **25**, 1369.

4. O. Sharonova, V. Yumashev, N. Oreshkina, L. Solovyov, A. Anshits // *Proceedings of 2011 World of Coal Ash (WOCA) Conference, Denver, USA.- May 9-12. – 2011. - www.flyash.info . - Posters. – Paper 041*

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА НА pH ЕГО ВОДНОЙ СУСПЕНЗИИ

Раздьяконова Г.И., Гиренко М.М., Панфилова Т.А.

*Институт проблем переработки углеводородов
Сибирского отделения РАН, 644040, г. Омск, Нефтезаводская, 54*

Исследованию процесса окисления технического углерода посвящено большое число работ, но особенно они актуальны при создании заменителя канального технического углерода К 354 [1]. В данной работе используется метод жидкофазного окисления технического углерода перекисью водорода, а также исследуется влияние технологических параметров на pH водной суспензии продукта.

Целью работы является выявление изменения показателя pH водной суспензии технического углерода от параметров окисления (концентрации и pH раствора окислителя, температуры процесса окисления).

Объектами исследования служили технические углероды печного способа производства, перспективные для замены канального технического углерода К 354 [1].

Модификацию образцов технического углерода проводили путем жидкофазного окисления перекисью водорода различных концентраций при соотношении фаз жидкая:твердая как 5:1. Значение pH раствора перекиси водорода задавали путем добавления аммиака непосредственно перед его использованием. К навеске технического углерода добавляли раствор перекиси водорода, перемешивали и наблюдали изменение температуры суспензии. После выхода температуры на плато суспензию помещали на водяную баню и выдерживали при температуре 90°C в течение 1 часа. Полученную суспензию высушивали при 125°C в течение 8 часов. Техническому углероду определяли pH водной суспензии двумя методами [2]: экспрессным (А), который заключался в диспергировании суспензии технического углерода в дистиллированной воде при массовом соотношении 1:20, и традиционным (Б), который заключался в диспергировании суспензии путем её кипячения в воде. Для измерения pH объектов использовали pH метр-милливольтметр типа pH-150. Точность измерения pH составляет 0,05 ед.

При окислении технического углерода перекисью водорода протекают реакции:

1) каталитического разложения перекиси водорода, скорость которой возрастает с увеличением удельной поверхности и с уменьшением окисленности технического углерода [3];

2) окисление углерода с образованием функциональных групп [4], при этом pH водной суспензии смещается в кислую область.

Для получения полноценного заменителя К 354 необходимо, чтобы pH водной суспензии находился в пределах 3,7- 4,5 [5], поэтому необходим контроль параметров процесса окисления технического углерода. Желательно также, чтобы процесс модификации технического углерода был безопасным и легко управляемым.

При использовании перекиси водорода концентрацией более 20% процесс окисления технического углерода протекает с большой скоростью реакции разложения перекиси водорода (рис.1).

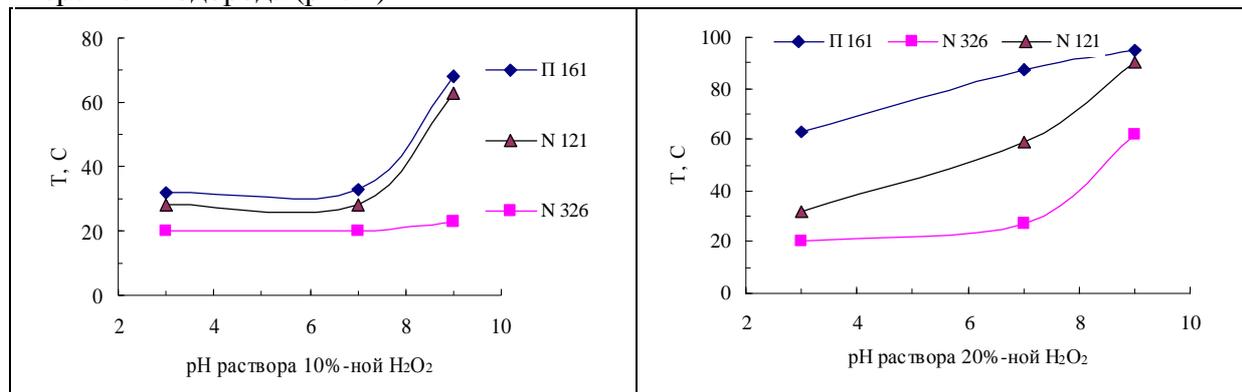


Рис. 1. Динамика роста температуры процесса окисления технических углеродов 10%-ным и 20%-ным раствором перекиси водорода при разных рН раствора.

Можно отметить, что с увеличением концентрации раствора перекиси водорода до 20 % реакция окисления проходит также с нарастающей интенсивностью (рис 2).

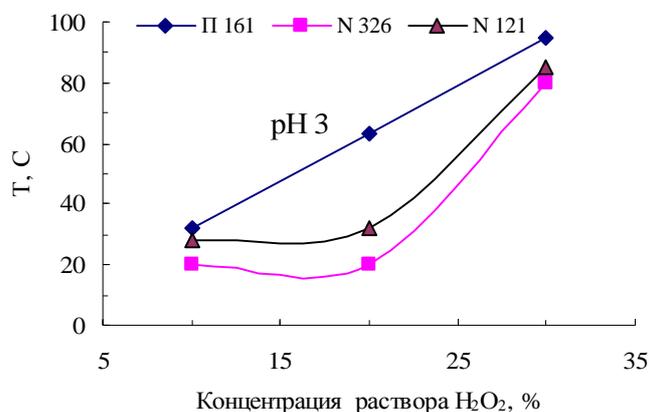


Рис. 2. Динамика роста температуры процесса окисления технических углеродов с растворами перекиси водорода при низких рН от их концентрации.

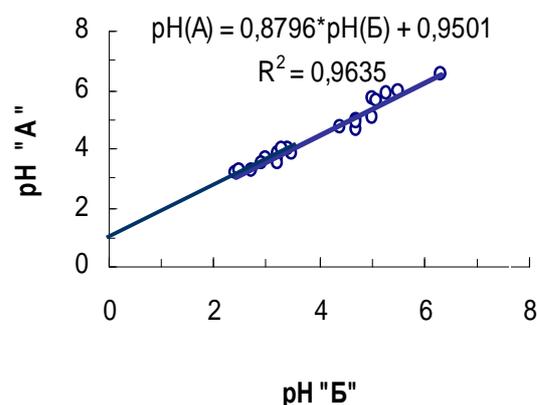


Рис. 3. Корреляция показателей рН водной суспензии технического углерода.

Таким образом, по данным лабораторного эксперимента увеличение концентрация окислительного раствора выше 20% является не технологичным, так как процесс окисления идет долго и сопровождается скачкообразным ростом температуры.

Практический интерес представляет метод определения рН водной суспензии технического углерода. Метод А требует 10-15 минут и может использоваться в операционном контроле качества продукции. Метод Б трудоёмкий. Между измеряемыми параметрами сравниваемых методов наблюдается устойчивая взаимосвязь (рис. 3), что позволяет использовать метод А в контроле технологического процесса модификации технического углерода.

Литература

1. Раздьяконова Г.И., Цибулько Т.Ю., Киселёва Е.А. и др. Структура и свойства дисперсного углерода, получаемого в диффузионных пламенах и турбулентных потоках/ Каучук и резина, 2011, №5, С.6-10.
2. ГОСТ25699.6-90 Углерод технический для производства резины. Методы определения рН водной суспензии.

3. Печковская К.А. Сажа как усилитель каучука М.:Химия, 1968.- 368с.
4. Pat. 1207359 (A) Japan. / Asazuma Takaharu [et al.]. – Iss. 21.08.1989.
5. ГОСТ 7885-86 Углерод технический для производства резины.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ПЛАТИНЫ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ УГЛЕРОДМИНЕРАЛЬНОМ СОРБЕНТЕ

Коваленко Т.А., Помяткина Е.Н., Адеева Л.Н.

*Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, проспект Мира, 55 А
kovalenko_85@list.ru*

В настоящее время продолжаются поиски эффективных сорбционных материалов для селективного извлечения платиновых металлов из растворов сложного состава, в том числе из бедных технологических растворов с высоким содержанием ионов цветных и других металлов. Новым направлением в решении данной задачи является синтез и использование поверхностно-модифицированных материалов.

Целью настоящей работы является синтез модифицированного углеродминерального сорбента, способного селективно извлекать платиновые металлы из раствора. Для модифицирования был взят углеродминеральный сорбент, полученный карбонизацией кремнеземистого сапропеля и содержащий углерод, алюмосиликаты, кварц, аморфный кремнезем [1, 2]. Углеродминеральный сорбент обладает мезо-макропористой структурой и содержит на своей поверхности различные функциональные группы, что делает его перспективным для модифицирования.

Модификация сорбента проводилась нанесением анилина на поверхность углеродминерального каркаса. Проведены опыты по сорбции платины на модифицированных сорбентах с различным содержанием модификатора (табл. 1). Полученные данные показывают, что при увеличении содержания модификатора выше 10% масс. не происходит достоверного увеличения сорбции платины.

Таблица 1

Зависимость величины сорбции платины от содержания модификатора на поверхности сорбента

Содержание модификатора, % масс.	Величина сорбции, мг Pt/г сорбента
1	4,3±0,2
5	13,9±0,7
10	40,7±1,5
12	41,3±1,7
15	42,1±1,3

Дальнейшие исследования проводились на модифицированном сорбенте, содержащем 10% модификатора. Изучение зависимости сорбции платины от кислотности среды показало, что максимальные величины сорбции достигаются при pH = 0÷2. Получена зависимость сорбционной емкости модифицированного сорбента от исходной концентрации раствора платины при pH = 0,5 и продолжительности сорбции 24 часа.

Экспериментальные данные удовлетворительно описываются уравнением Лэнгмюра. Рассчитанная сорбционная емкость по платине составляет 43 мг/г.

Установлена зависимость сорбции платины от продолжительности контакта раствора с сорбентом (табл. 2). Сорбция проводилась из раствора с концентрацией платины 0,58 мг/мл при рН 0,5. Приведенные данные свидетельствуют, что сорбент обладает высокими кинетическими характеристиками, время полусорбции составляет менее 0,5 часа.

Таблица 2

Зависимость сорбция платины на модифицированном сорбенте от продолжительности контакта

Продолжительность контакта, час	$C_{\text{рав}}$, мг/мл	Величина сорбции, мг Pt/г сорбента
0,5	0,26	32,0±1,1
1	0,25	32,4±1,3
2	0,24	33,7±1,5
3	0,23	35,1±1,5
4	0,22	35,6±1,6
6	0,21	36,2±1,4
24	0,21	36,0±1,5

Кроме того показано, что сорбция меди (II), никеля (II), железа (III) на модифицированном сорбенте равна нулю, что позволяет сделать вывод о перспективности применения данного сорбента для селективного извлечения платины из растворов, одновременно содержащих ионы платины и других металлов.

Литература

1. Пат. № 2414430 РФ, 2011. Способ комплексной очистки сточных вод углеродминеральным сорбентом из сапропеля / Л.Н. Адеева, Т.А. Коваленко. Заявка № 2009144870/05. Опубликовано: 20.03.2011. Бюл. 8.
2. Т.А. Коваленко, Л.Н. Адеева, *Химия в интересах устойчивого развития* 2010, **18**, 189.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ ПИРОЛИЗА МЕТАНА НА МОРФОЛОГИЮ УГЛЕРОДНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ.

Райская Е.А., Сигаева С.С., Цырульников П.Г., Плаксин Г.В.450

*Институт проблем переработки углеводородов
Сибирского отделения Российской академии наук
г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54*

Большое внимание в последнее десятилетие привлекает к себе новый тип углеродных материалов, которые обладает волокнистой или нитевидной морфологией.

Углеродные волокнистые материалы обычно получают в процессах каталитического разложения углеводородов и монооксида углерода на дисперсных металлических

катализаторах [1-2]. В то время как процессы синтеза углеродных наноструктур – нитей, волокон и трубок - при их росте из газовой фазы на металлических катализаторах слабо изучен.

В данной работе синтезировались и исследовались углеродные отложения образующиеся на металлической поверхности катализатора (фехралева проволока), при окислительном пиролизе метана.

Показано, что активный рост углеродного материала протекает в температурной области 950°C - 1200°C.

Получены волокнистые формы углеродных образований на поверхности фехралевого (рис). Показано, что их морфология зависит от природы инертного газа – разбавителя и существенно не зависит от концентрации метана.

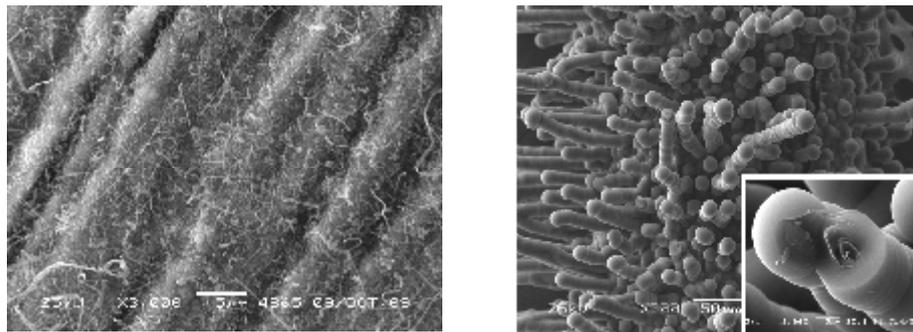


Рис. Углеродные образования, полученные в реакции окислительного пиролиза метана при условии метан/кислород = 15/1 в среде азота.

Предположительно, первоначально на поверхности катализатора образуются волокнистые «зародыши» (рис), которые в процессе роста превращаются в волокна диаметром 5-15мкм.

Полученный тип углеродных материалов мало известен в литературных данных и обладает необычным строением, не характерным для волокон, полученных на дисперсных катализаторах.

Литература:

3. Morgan P. Carbon Fibers and their composites.// 2005 by Taylor and Francis Group.
4. Carbon Materials for Catalysis.//2009. Edited by Philippe Serp, Jose Luis Figueiredo.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ

Ю.В. Суровикин, А.Д. Морозов, А.Г. Шайтанов, И.В. Резанов

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,
644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54.
E-mail: suruv@ihpp.oscbras.ru*

Спектроскопия комбинационного рассеивания является традиционным методом исследования структуры различных графитоподобных углеродных материалов (УМ). Спектр может служить качественной характеристикой УМ: начиная от графита и за-

канчивая стеклоуглеродом и сажей. Спектры имеют характерный вид, а количество и положение полос спектров позволяет судить о дефектах структуры материалов [1].

В настоящей работе в качестве объектов исследования использовались: различные образцы нанодисперсного глобулярного углерода (НГУ); образцы углерод-углеродных нанокompозитов, полученных на их основе по технологии «матричного синтеза»; а также пироуглеродные пленки, образующиеся в реакционном пространстве во время синтеза этих нанокompозитов. Спектры КР регистрировали в диапазоне $500-2000\text{ см}^{-1}$ с помощью лазерного КР спектрометра BRUKER RFS-100/s при длине волны возбуждения лазера $\lambda=1064\text{ нм}$ и разрешении 3 см^{-1} .

На предварительном этапе исследования основное внимание было уделено методическим аспектам обработки и анализа спектров. В результате разложение полученных спектров выполнялось на две компоненты, наличие которых характерно для УМ с неоднородной структурой. При этом полоса D соответствует наличию разупорядоченных и дефектных (disorder) структур, а полоса G - наличию высокоупорядоченных, близких к идеализированному графиту, (graphite) структур. При оценке доли каждой из компонент авторы многочисленных исследований используют, как площади, так и высоты пиков. В материалах с преобладанием сильно разупорядоченных структур наблюдается уширение пиков, связанное с особенностями строения подобных материалов. Поэтому в работе [2] для характеристики материалов предлагается использовать отношение высот пиков, а не их площадей.

Применимость этого подхода была проверена нами на образцах НГУ, подвергавшихся окислению водяным паром. Известно, что для материалов со смешанной структурой при воздействии окислителей в первую очередь происходит удаление разупорядоченной части материала, и, следовательно, происходит постепенное «упорядочение» структуры НГУ. Подтверждение данной тенденции было выявлено при анализе соотношения высот пиков D и G для этих образцов, соотношение же площадей пиков эту тенденцию не отражает. В этой связи при исследовании наноструктурированных УМ нами были использованы соотношения высот пиков.

Спектры изучаемых образцов имеют характерный вид для углеродных материалов с неоднородной структурой, с заметным преобладанием D компоненты. Максимумы пиков расположены в областях $1290-1302\text{ см}^{-1}$ и $1580-1592\text{ см}^{-1}$ для D и G полос соответственно. Доля G компоненты для всех объектов исследования составляет от 35 до 40%. Среди образцов НГУ наиболее упорядоченной структурой обладает НГУ T900, а наименее – НГУ П514. Композиционные углерод-углеродные материалы сходны по структуре со своей армирующей составляющей (НГУ), и занимают промежуточное положение между ней и образцами пленок пиролитического углерода, которые, в свою очередь, имеют сходные структурные характеристики с НГУ T900.

Литература

1. С.С Букалов, Л.А. Михалицин, Я.В. Зубавичус, Л.А. Лейтес, Ю.Н. Новиков. Рос. хим. ж., 2006, т.L, № 1, 83-91;
2. A. Ferrari, J. Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. Physical Review B 2000 Volume 61, Number 20 14096 – 14107

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЁНОК ZrO_2 ПО МЕТОДУ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ

Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский просп., 31, n_simonenko@mail.ru*

В настоящее время на фоне активно развивающейся промышленности возникает большая потребность получения материалов, способных использоваться в экстремальных условиях – при высокой температуре и в окислительной атмосфере. При этом всё более актуальной становится задача получения таких материалов с заданными свойствами, которые, как известно, в значительной степени зависят от дисперсности и упорядоченности частиц вещества. Благодаря высокой температуре плавления и прочности одним из наиболее распространённых и изученных тугоплавких соединений является оксид циркония. Получение наноструктурированных тонких плёнок данного соединения может значительно расширить области его применения, в частности, в высокотемпературной хемосенсорике.

Золь-гель метод является одним из наиболее перспективных методов синтеза нанокристаллического ZrO_2 в виде тонких плёнок. В результате проведения деструктивного замещения ацетилацетонатных лигандов на алкокси-группы при термической обработке спиртового раствора ацетилацетоната циркония получен гидролитически активный раствор. С его использованием на поверхность полированной кремниевой подложки нанесена плёнка цирконий-содержащего ксерогеля. В ходе последующего нагрева подложки с нанесённой плёнкой в атмосфере воздуха до 700°C произошёл синтез оксида циркония с образованием нанокристаллической мезопористой плёнки толщиной менее 100 нм. Сканирующая электронная микроскопия свидетельствует о том, что размер частиц ZrO_2 составил около 15 нм, а размер пор около 10 нм.

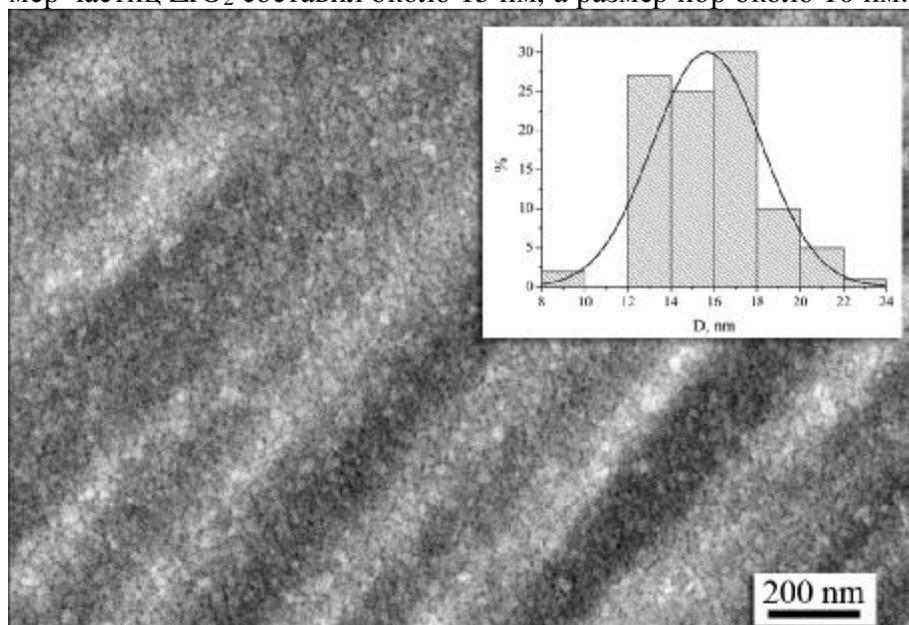


Рис. 1. Микрофотография (сканирующая электронная микроскопия) поверхности наноструктурированной плёнки оксида циркония, полученной при 700°C , и распределение частиц ZrO_2 по размерам

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ, НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРА КР И НАНОСТРУКТУРА ДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА

А.Г. Шайтанов, Ю.В. Суровикин, И.В. Резанов, А.Д. Морозов.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54.
shagomsk@ihpp.oscsbras.ru

Ранее по результатам измерения параметров рентгеновских спектров нами была обнаружена [1] сильная корреляция ($R^2 \sim 0,95$) между электрической проводимостью σ и **FWHM** (пик 002) для образцов нанодисперсного углерода (НДУ), подвергшихся воздействию водяного пара при температуре 1150⁰С, причем рост электропроводности был кратным, а изменение «полуширины» пика составляло всего несколько процентов.

С целью решения задачи обнаружения взаимосвязи между внутренней структурой нанодисперсных углеродных частиц и электропроводностью, в данной работе продолжено изучение образцов НДУ, начатое в [1], а также ряда других углеродных материалов. В связи с предположением, высказанном в работе [2], что спектроскопия КР может оказаться более чувствительной к «кристаллитам» с размерами нанодиапазона, чем рентгенодифракционный метод, мы изучили спектры (первого порядка) КР провзаимодействовавших с окислителем образцов П-145 в диапазоне волновых чисел 500 - 2000 см⁻¹ с точностью ± 3 см⁻¹, полученных на спектрометре типа *BRUKER RFS-100/s*, с линией возбуждения $\lambda = 1064$ нм от ИК лазера.

В этом участке спектры каждого образца состоят из двух характерных полос: D (относится к типу симметрии A_{1g}) и G (внеплоскостная колебательная мода с симметрией E_{2g}), наблюдаемых у большинства природных графитовых и синтезированных углеродных нанодисперсных материалов.

Эксперименты по графитизации углеродных материалов, проведенные в работе [3], показали, что D-FWHM и G-FWHM хорошо коррелируют с состояниями меньшей и большей упорядоченности углеродных атомов в слоях и в объеме кристаллических структур соответственно. Поэтому, для получения дополнительной информации, спектры КР окисленных образцов сопоставлены со спектрами параллельно изученных порошков электропроводных типов НДУ-частиц таких, как П-268 Э, Vulcan V, Printex XE 2, серийных П-234, П-514, Т-900 и линейки зарубежных промышленных марок от N110 до N990, а также пироуглеродных пленок, матриц и других материалов, подробное описание которых будет приведено в более обширной публикации.

Результаты измерения «полуширин» полос D-FWHM по спектрограммам КР наночастиц изученных углеродных материалов нанесены на график по оси абсцисс, а на оси ординат отложен рентгеноструктурный параметр d_{002} такого же образца. Этот параметр, как широко известно, характеризует внутреннюю наноструктуру этого материала. Полученные точки группируются вдоль линии с уравнением:

$$d_{002}[\text{нм}] = -0,000257 A + 0,3938; \quad R^2 \sim 0,749,$$

где A - «полуширина» D-полосы в [см⁻¹], т.е. D-FWHM, а R^2 - коэффициент корреляции.

Параметр d_{002} оценивался на дифрактометре «D8 Advance Bruker» для доступных образцов, либо брался из литературных данных (для линейки N110 - N990), где приводились оба параметра: D-FWHM для КР и d_{002} . Интересно, что точка для грубо дисперсного натурального графита располагается близко к этой прямой.

Продвижение по линии аппроксимации в сторону уменьшения «полуширины» происходит от грубо-дисперсного графита к Т-900 и N990, далее к среднedisперсным

НДУ типа П-514 и N660 и затем к высокодисперсным П-145 и N110. Рост d_{002} при движении вдоль этой же линии может быть объяснен уменьшением порядка в графитовых «пачках», определяемого условиями образования («механизмы» образования существенно разнятся для исследованных образцов в той же последовательности из-за различий в типе используемых у/в, концентраций, температур и временах образований).

Известно также, что полносимметричная колебательная мода A_{1g} , которая связывается с D – полосой, не проявляется в спектре КР у образцов «синглетного» графита а также у тонко размельченного натурального графита. Т.е. она не активна в высокоупорядоченных кристаллических образованиях. А только при нарушениях симметрии в графитовых слоях, т.е. при возникновении разрывов или дефектов (неоднородностей), она проявляется. D - полоса присутствует во всех образцах нанодисперсного углерода и, в том числе, в блестящих отложениях (углеродных пленках), собранных со стенок кварцевых реакторов при воздействии на образцы НДУ высокой температуры и углеводородного пара, тем самым указывая на присутствие в них какого-то количества этих «дефектных» графитовых плоскостей. Высота D-пика на спектрограммах обычно связывается с концентрацией этих образований, а ширина (D-FWHM) связана с их размерами, точнее с распределением по размерам микрокристаллических образований внутри частиц. Поэтому, продвижение по линии аппроксимации на упомянутом графике в сторону уменьшения «полуширины» происходит в соответствии с уменьшением размеров областей высокой упорядоченности при переходах от N990 к N110 и от T-900 к П-145, П-234 и т.д. Электронно-микроскопические снимки высокого разрешения, например, показывают, что у исходного образца П145 в сферических частицах присутствуют во множестве такие «пачки» из графитовых слоев, а после 18-ти часового воздействия водяного пара такие «пачки» внутри частиц «исчезают» и остаются только несколько приповерхностных разросшихся слоев. Такие изменения во внутренней структуре сферических частиц НДУ, по-видимому, существенно сужают распределение «пачек» по размерам, что и отражается в изменениях двух использованных параметров: росте d_{002} и сужении D-FWHM. Следует также учесть следующие факты, что параметры, сведенные в обсуждаемом графике, собраны без учета длины волны возбуждающего КР излучения, а результаты измерения d_{002} вероятно получены не на тех же образцах, на которых получены спектры КР, и, тем не менее, линейная корреляция результатов отмечается.

Таким образом, в настоящей работе впервые установлена взаимосвязь между спектроскопическими параметрами D-FWHM, полученными из спектров КР порошков нанодисперсных углеродных частиц, и рентгеноструктурными параметрами d_{002} , а как отмечалось выше, соответствующая «полуширина» FWHM рентгеновского пика, связанного с этим параметром d_{002} сильно коррелирует с электропроводностью исследованных образцов. По мере накопления и уточнения соответствующих данных, установленные взаимосвязи могут быть положены в основу разработки системы диагностики «структура-свойство» различных марок, сортов, типов частиц нанодисперсного углерода и композиционных материалов, в т.ч. и при разработке новых высокоэлектропроводных марок НДУ, а также пористых нанокомпозитов для хранения электрической энергии.

Литература: 1. В.Ф. Суrowикин, А.Г. Шайтанов, Н.Н. Леонтьева, В.А. Дроздов. Химия твердого топлива, 2009, № 5, 61-72»; 2. С.С. Букалов, Л.А. Михалицин, Я.В. Зубавичус, Л.А. Лейтес, Ю.Н. Новиков. Рос. хим. ж., 2006, т.L, № 1, 83-91; 3. P. Lespade, A. Marchand, M. Couzi, F. Cruege. Carbon 1984; 22(4-5): 375-85.

Аналитическая химия и физико-химические методы исследования



ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ПРОФИЛЕЙ СТЕРОИДНЫХ ГОРМОНОВ

Объедкова Е.В., Карцова Л.А., Бессонова Е.А., Курсанов Д.О.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург
198504, СПб, Петродворец, Университетский просп. 26
obedkovaev@gmail.com*

Одним из основных направлений в практике клинической медицины является экспресс-диагностика различных заболеваний по характеристическим профилям биологически активных соединений, полученных с использованием хроматографических и электрофоретических методов. Актуальным является получение метаболических стероидных профилей, позволяющих судить о причине нарушений стероидогенеза при различных эндокринных патологиях.

Наряду с методом ОФ ВЭЖХ активное развитие получает метод высокоэффективной тонкослойной хроматографии (ВЭТСХ) с денситометрическим детектированием, обладающий рядом достоинств: одновременный анализ различных объектов и стандартов, детектирование непосредственно в слое сорбента, простота аппаратного оформления и т.д. Однако соответствующей ВЭТСХ-методики по определению стероидных гормонов в биологических жидкостях (моче и сыворотке крови) нет. Разработка ее для экспресс-диагностики эндокринных патологий и контроля лекарственной терапии крайне важна. При этом возникают проблемы: высокие пределы обнаружения аналитов и недостаточная селективность их разделения. Для решения первой – используют различные варианты *off-line* концентрирования при подготовке пробы к анализу. Применение различных модификаторов хроматографических систем позволяет регулировать недостаточную селективность разделения сложных смесей.

В работе выявлены возможности жидкостно-жидкостной и твердофазной экстракций с использованием различных элюирующих систем и сорбционных материалов (силикагель, С18 и сверхсшитый полистирол Purosep 270) и оптимизирована процедура пробоподготовки биологических объектов (сыворотка крови, моча). Исследовано влияние модификаторов хроматографических фаз (β -циклодекстрин, додецилсульфат натрия, цетилтриметиламмоний бромид) на селективность разделения определяемых компонентов.

В условиях ВЭЖХ, ВЭТСХ и капиллярного электрофореза (КЭ) получены характеристические профили стероидных гормонов образцов мочи и сыворотки крови больных («патология») с некоторыми эндокринными патологиями и здоровых пациентов («норма») и проведена их хемометрическая обработка с использованием метода главных компонент (МГК).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 11-03-91331

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПО ДАННЫМ МУРР

Полуянов С.А., Кузин Т.М., Тузикова Н.А., Ларичев Ю.В., Тузиков Ф.В.

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 5, E-mail: fiziksergei@gmail.com*

²*Новосибирский Государственный Университет, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2*

Величина удельной поверхности является важной характеристикой для любого дисперсного объекта. Несмотря на широкое распространение метода БЭТ для определения удельной поверхности порошков, вопрос об надежном определении данного параметра весьма далек от окончательного решения. Данная ситуация сложилась в связи с отсутствием простого и надежного альтернативного метода для определения удельной поверхности дисперсных систем, поскольку метод БЭТ имеет свои принципиальные ограничения. Возможность определения удельной поверхности из данных МУРР была показана еще в начале 1950-х годов в работах Порода [1]. Метод МУРР применим для исследования дисперсных объектов в любом агрегатном состоянии: порошки, суспензии, гели и золи [2]. Однако задача была решена только для однородных по электронной плотности и компактных по форме наночастиц типа сфероидов. Реальные же порошковые образцы часто не удовлетворяют требованиям традиционного метода определения удельной поверхности методом МУРР. Именно поэтому метод МУРР в стандартном варианте редко применяется для определения удельной поверхности. Для надежного и точного определения методом МУРР удельной поверхности порошковых материалов самой различной природы необходимо было учесть возможное наличие в порошковых образцах не только однородных сферообразных наночастиц, но и частиц самых различных форм (палочки, диски и более сложные структуры типа губчатых) и при этом существенно неоднородных по электронной плотности. Нами разработан алгоритм и вычислительная программа для моделирования основных типов частиц с последующим расчетом их дифракционных картин. Используя разработанную вычислительную программу, проведён численный расчёт и анализ рентгенограмм МУРР от модельных частиц, имеющих формы сфер, эллипсоидов и цилиндров с учетом наличия в них неоднородностей электронной плотности, для различных распределений по размерам. Также нами было предложено использовать массы навесок образцов в специальной кювете, как это делается в адсорбционных методах. Это позволяет учитывать наличие в образце частиц большого размера, которые не «видны» методом МУРР, но именно они существенно влияют на величину удельной поверхности реального порошка. Использование разработанного подхода позволило получить результаты, хорошо соответствующие модельным и реальным данным БЭТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Гос. контракт № 02.740.11.0265, № 02.513.11.3203.), Президиума РАН (интегр. проект № 1 и проект № 27.17).

Литература:

2. Porod G. // Kolloid Z., 1952, В.125, S. 51-57, 109-122
3. Свєргун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука. 1986. 279с.

Кинетика и катализ

Au-Fe/ θ -Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ СО В СМЕСИ С NH₃

Е. А. Редина, Н. А. Давшан, О. А. Кириченко, Л. М. Кустов

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
119991, Москва, Ленинский просп., 47.*

Ужесточение экологических норм на содержание вредных примесей в выхлопных газах автомобилей с дизельным двигателем привело к тому, что в настоящее время все большее признание получает двухступенчатая система нейтрализации отходящих газов дизельных двигателей внутреннего сгорания (ДВС) с технологией селективного каталитического восстановления NO_x аммиаком, получаемого *in situ* на борту автомобиля при сгорании топлива [1]. Для реализации этой системы необходимы катализаторы селективного окисления СО в присутствии аммиака при температурах 100-300°C, исключающих заметное превращение аммиака. По этой причине ограничивается использование существующих трехмаршрутных Pt-Pd-содержащих катализаторов. Также, в рассматриваемом случае важна высокая термостабильность используемых катализаторов.

Известно, что наночастицы золота, нанесенные на оксидные носители, являются активными катализаторами окисления СО при низких температурах [2], но менее активны в окислении аммиака, чем Pt и Pd [3]. Активность и термостабильность Au катализаторов в реакциях окисления можно варьировать, используя биметаллические носители, содержащие легковосстанавливаемые оксиды переходных металлов, например, железа. Введение оксида железа повышает активность Au катализаторов в реакции окисления СО [4] и делает возможным синтез Au катализаторов на практически инертных (в окислении СО), но термически стойких и механически прочных носителях, например θ -Al₂O₃, который используется в качестве подложки в современных катализаторах очистки выхлопных газов [5]. Все это обуславливает перспективность изучения Au-Fe/ θ -Al₂O₃ катализаторов.

В данной работе были впервые синтезированы и исследованы катализаторы, нанесенные на θ -Al₂O₃ и содержащие 5 % вес. Fe и 1% вес. Au. Нанесение железа осуществлялось методом пропитки по влагоемкости γ - и θ -форм Al₂O₃ из растворов Fe(NO₃)₃·9H₂O или (NH₄)₃[Fe(C₂O₄)₃] с последующей термообработкой при 900 или 1000°C. Золото наносилось на модифицированный носитель по методике нанесения осаждением мочевиной (DPU) [6]. Используемая методика синтеза позволила получить высокодисперсное состояние фаз FeO_x и Au⁰ на θ -Al₂O₃, что подтверждается результатами РФА, размер кристаллитов золота составляет менее 3 нм.

Исследование активности катализаторов проводилось на модельной реакции окисления СО в смеси с NH₃ состава: 1,5 об.% NH₃, 4,5 об.% СО, 22,5 об.% O₂ (остальное He) в интервале температур 25-300°C с объемной скоростью потока 6000 ч⁻¹, а также рассмотрено влияние перегрева до 500 и 750°C на работу катализатора. Селективность окисления СО в присутствии NH₃ определялась по температурному интервалу между полным превращением СО и 10%-ным превращением NH₃.

Катализаторы на модифицированном железом оксиде алюминия более активны в реакции окисления СО, чем монометаллический 1% Au/Al₂O₃ но менее активны по сравнению с 1% Au/Fe₂O₃. Однако, в окислении аммиака модифицирование оксида алюминия оксидом железа привело к понижению активности биметаллических Au-Fe катализаторов. Обнаружено также, что условия модифицирования оксида алюминия влияют на работу готового катализатора (таб. 1). Наибольшими активностью и селективностью обладает катализатор, приготовленный пропиткой нитратом железа

исходного γ - Al_2O_3 с последующим прокаливанием при 1000°C . Необходимо отметить, что $\text{Au-Fe/Al}_2\text{O}_3$ более селективен в окислении CO в присутствии NH_3 , чем $1\% \text{Au/Fe}_2\text{O}_3$, причем в окислении аммиака основной вклад принадлежит модифицированному носителю.

Прокаливание катализатора $\text{Au-Fe}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 500°C и 750°C в течение 72 часов показало, что нанесение оксида железа на оксид алюминия повышает термостабильность Au-Fe катализаторов, в отличие от $1\% \text{Au/Fe}_2\text{O}_3$, предотвращая спекание частиц золота при действии повышенных температур за счет взаимодействия Au со стабильными Fe^{3+} -центрами модифицированного носителя. Кроме того, высокотемпературная модификация $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ исключает фазовые превращения с изменением кристаллической структуры носителя и снижение его удельной поверхности при действии высоких температур, характерных для работы дизельных ДВС при отжиге твердых частиц кокса с фильтра нейтрализатора.

Полученные данные могут быть полезны при разработке новых каталитических систем для очистки выхлопных газов автотранспорта.

Таблица 1. Активность, селективность Au-Fe катализаторов и условия модифицирования оксида алюминия

Образец	T_{50} CO , $^\circ\text{C}$	$T_{10} \text{NH}_3$ - $T_{90} \text{CO}$, $^\circ\text{C}$	S , m^2/g	Исходный носитель	Прекурсор Fe	Температура и время прокаливания носителя при модифицировании
AuFe-1	205	50	92	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	900°C 8 ч
AuFe-2	185	95	88	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		1000°C 2 ч
AuFe-3	180	60	100	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	900°C 8 ч
AuFe-4	165	165	110	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		1000°C 2 ч
AuFe-5	185	85	91	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	350°C 4 ч
AuFe-6	205	45	88	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	550°C 4 ч
AuFe-7	140	80	82	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	FeC_2O_4	400°C 4 ч

Литература

1. С.Н. Kim, K. Perry, M. Viola, W. Li, K. Narayanaswamy, *SAE Technical Paper* 2011, **2011-01-0306**, 452.
2. G.C. Bond, C. Louis and D.T. Thompson, *Catalysis by Gold*, Imperial College Press 2006,
3. A.C. Gluhoi, S.D. Lin, B.E. Nieuwenhuys, *Catalysis Today* 2004, **90**, 175.
4. F. Moreau, G. C. Bond, *Applied Catalysis A: General* 2008, **347**, 208.
5. Chorkendorff I., Niemantsverdriet J. W. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2003**, 452.
6. A. Hugon, N.E. Kolli, C. Louis, *Journal of Catalysis* 2010, **274**, 239.

ГИДРИРОВАНИЕ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА N- АЦЕТИЛ- α -АМИДОКОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ НА СИСТЕМЕ БИС-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТ ПАЛЛАДИЯ-(-)-ЦИНХОДИНИН

К.И. Лубенцова^а, Д.В. Озолин^а

*^аФГОУ ВПО Иркутский государственный технический университет
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д.83, Технопарк*

Металлические коллоиды хорошо известны как эффективные и стереоселективные катализаторы реакций гидрирования олефинов, образования С-С связей. Известна реакция асимметрического восстановления этилпирувата катализируемая коллоидной платиной, стабилизированной дигидроцинхонидином [1].

В настоящей работе для энантиоселективного гидрирования метилового эфира N-ацетил- α -амидокоричной кислоты (МЭ α -ААКК) использован достаточно доступный хиральный реагент природного происхождения (-)-цинхонидин для модификации каталитической системы Pd(acac)₂-H₂, активной в гидрировании непредельных соединений.

Оптические выходы продукта при комнатной температуре и P_{H2} = 5 атм достигают 77% и.э. R-(-)- МЭ N-ацетил- α -фенилаланина. Зависимость и.э. R-(-)-энантиомера от соотношения (-) цинхонидин: Pd имеет вид, представленный на рисунке 1.



Рис. 1. Зависимость выхода метилового эфира R-(-)- N-ацетил- α -фенилаланина от соотношения (-) цинхонидин: Pd

Работа выполнена под руководством д.х.н, профессора *Л.О. Нундаковой*

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ. Госзадание 2012 года на НИР. Шифр 3.1813.2011

Литература

[1]. Bonnemann H., Braun G. A. , *Chem. Eur. J.* 1997, **3**, 1200

РАЗРАБОТКА ОДНОМЕРНОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ РЕАКТОРА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА

Гордиенко Ю.А.¹, Ломоносов В.И.¹, Синева М.Ю.², Ермолаев В.С.³

¹ЗАО «ШАГ», Карманицкий пер. д.9, Москва, 119002, Россия, e-mail: ygordienko@schag.ru

²Институт химической физики им. Семенова РАН, ул. Косыгина д.4, Москва, 119991, Россия

³ФГУ ТИСНУМ, ул. Центральная, д. 7а., г. Троицк, Московская обл., 142190, Россия

Окислительная конденсация метана (ОКМ) в высшие углеводороды, прежде всего в этилен, является привлекательным способом прямого превращения доступного и относительно дешевого природного, а также возобновляемого сырья в ценные химические продукты. Хотя реакция ОКМ была открыта еще в начале 80-х годов [1-3], данный процесс до сих пор не реализован практически. Этому есть ряд объяснений. Во-первых, из-за более высокой реакционной способности целевых продуктов реакции ОКМ (этана и особенно этилена) по сравнению с исходным метаном, выход целевых продуктов всегда ограничен кинетическими факторами. Кроме этого, процесс является высокоэкзотермичным, что сильно усложняет задачу поддержания оптимального температурного режима в реакторе и приводит к существенному снижению выхода целевых продуктов.

В связи со сказанным, весьма актуальной задачей является построение количественной модели процесса, обладающей высокой предсказательной силой и позволяющей решить множество вопросов на ранней стадии создания технологии ОКМ.

В данной работе предложена модель процесса окислительной конденсации метана в трубчатом реакторе с фиксированным слоем катализатора и расчётная программа на её основе. В основе модели реактора лежит гетерогенно-гомогенная кинетическая модель процесса ОКМ, предложенная в работе [4].

Модель создана в одномерной постановке, что предполагает наличие массо- и теплопереноса только вдоль оси реактора и при отсутствии диффузионных ограничений в грануле катализатора. При этом учитывается теплообмен через стенку реактора (внешний обогрев, рассеяние тепла реакции). Расчёты термодинамических свойств газов и явлений переноса осуществляются в рамках приближения идеального газа и кинетической теории газов. Возникающий перепад давления по неподвижному слою катализатора определяется по корреляции Эргуна для сферических частиц.

Результаты моделирования обсуждаются в сопоставлении с экспериментальными данными по окислению метана в присутствии модельных катализаторов ОКМ (NaWMn/SiO₂, La/MgO).

Литература

1. H.L. Mitchell, R.H. Waghorne. US Patent 4 205 194, 1980.
2. T. Fang, C. Yeh. J. Catal., 69 (1981) 227.
3. G.E. Keller, M.M. Bhasin. J. Catal., 73 (1982) 9.
4. М.Ю. Синева, В.Н. Корчак, О.В. Крылов. Кинетика и катализ, 30 (1989) 855; *ibid*, 30 (1989) 860.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ Na-W-Mn/SiO₂ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДИМЕРИЗАЦИИ МЕТАНА

Е.В. Матус, А.А. Безруков, И.З. Исмагилов, М.А. Керженцев, З.Р. Исмагилов

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

Окислительная димеризация метана (ОДМ) в этан и этилен является перспективным процессом для переработки метана в будущем [1]. Каталитическая система Na₂WO₄-Mn/SiO₂, впервые опубликованная Ли [2], привлекла большое внимание исследователей благодаря своим выдающимся каталитическим свойствам.

Метод пропитки по влагоемкости является основным методом синтеза модифицированных Na-W-Mn/SiO₂ катализаторов [3]. В качестве носителя выступает аморфный оксид кремния с размером частиц 250-500 мкм и удельной поверхностью ($S_{\text{уд}}$) 150-300 м²/г. В качестве предшественников активного компонента, как правило, используют неорганические соли металлов (Mn(NO₃)₂·6H₂O, Na₂WO₄·2H₂O, Ce(NO₃)₃·6H₂O). Альтернативными методами синтеза, позволяющими получить Na-W-Mn/SiO₂ катализатор со сравнимыми показателями активности, являются методы смешения с суспензией [3] и твердофазный синтез [4]. При использовании золь-гель метода синтеза Na-W-Mn/SiO₂ катализатор проявляет более низкие показатели активности.

В большинстве случаев Na₂WO₄-Mn/SiO₂ катализатор полученный методом пропитки по влагоемкости, содержит кристаллические фазы Mn₂O₃, Na₂WO₄ и α-кristобалит [3,5]. Кроме того, при низком содержании натрия (менее 0.8 масс.%) наблюдается образование фазы MnWO₄ [6,7]. Установлено, что присутствие фаз Mn₂O₃, Na₂WO₄ и α-кristобалита положительно влияет на показатели активности Na₂WO₄-Mn/SiO₂ катализатора в ОДМ.

Проведен синтез и исследована активность серии Mn-Na₂WO₄/SiO₂ катализаторов при вариации:

- типа диоксида кремния ($S_{\text{уд}} = 50, 300$ и 400 м²/г);
- содержания Na₂WO₄ (3-7 масс.%)
- содержания Mn (1-3 масс.%)
- мольного соотношения Na/W (1.0, 2.0);
- последовательности введения металлов;
- способа синтеза (метод пропитки, метод смешения с суспензией);
- модифицирования церием, с содержанием Ce 2 и 5 масс.%

Полученные образцы Mn-Na₂WO₄/SiO₂ катализаторов исследованы методами АЭС-ИСП, адсорбции N₂, РФА.

Установлено, что для всех используемых типов диоксида кремния, нанесение солей металлов на аморфный диоксид кремния и последующее высокотемпературное прокаливание образцов приводит к значительному сокращению $S_{\text{уд}}$ (от 50-400 до 1-2.5 м²/г) и объема пор (от 0.3-1.0 до 0.002-0.007 см³/г), что обусловлено фазовым переходом аморфного диоксида кремния в кристаллическую фазу α-кristобалита.

Увеличение удельной поверхности (от 1.0-1.4 до 2.5-2.9 м²/г) и объема пор (от 0.002 до 0.007 см³/г) Mn-Na₂WO₄/SiO₂ катализаторов происходит при: 1) использовании в качестве носителя диоксида кремния с высокой $S_{\text{уд}}$; 2) уменьшении содержания вольфрамата натрия от 7 до 3 масс.%; 3) уменьшении содержания марганца от 3 до 1-2 масс.%; 4) использовании для синтеза метода пропитки, а не метода смешения с суспензией.

Во всех полученных $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ катализаторах после высокотемпературного прокаливания при 850°C наблюдаются фазы α -кristобалита SiO_2 , Na_2WO_4 и Mn_2O_3 , относительное содержания которых зависит от химического состава образца. Увеличение содержания Na_2WO_4 от 3 до 7 масс. % или уменьшение мольного соотношения Na/W от 2.0 до 1.0 приводит к увеличению содержания фазы вольфрамата натрия. При увеличении содержания марганца от 1 до 3 масс.% происходит увеличение содержания фазы оксида марганца Mn_2O_3 в составе $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ образцов. Вариация типа диоксида кремния, последовательности введения металлов и способа синтеза не оказывает существенного влияния на фазовый состав $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ катализаторов.

Модифицирование $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ церием (2-5 масс.%) не оказывает существенного влияния на его текстурные характеристики. Образцы полученные методом пропитки имеют более высокие значения $S_{\text{вд}}$, объема пор и среднего диаметра пор по сравнению с аналогичными показателями для образцов, полученных методом смешения с суспензией.

В составе всех полученных $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4\text{-Ce}/\text{SiO}_2$ катализаторов после высокотемпературного прокаливания при 850°C наблюдаются фазы α -кristобалита SiO_2 , Na_2WO_4 , CeO_2 . Присутствие фазы Mn_2O_3 маскируется наложением линий CeO_2 . С увеличением концентрации церия от 2 до 5 масс.% наблюдается увеличение содержания фазы CeO_2 .

Показана взаимосвязь физико-химических свойств $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ катализаторов, регулируемых условиями синтеза, и их активности в реакции окислительной димеризации метана.

Авторы выражают благодарность к.х.н. В.А. Ушакову и Т.Я. Ефименко за помощь в исследовании образцов физико-химическими методами. Работа выполнена при финансовой поддержке 7ой Рамочной Программы Европейского Союза (проект "DEM-CAMER").

Литература

1. Z.R. Ismagilov, A. Parmaliana, F. Frusteri, D. Miceli, A.A. Kirchanov, G.B. Barannik. *Catal. Today*, 1995, **24**, 281.
2. S.-B. Li, *Chinese J. Chem.*, 2001, **19**, 16.
3. J. Wang, L. Chou, B. Zhang, H. Song, J. Zhao, J. Yang, S. Li, *J. Mol. Catal. A.*, 2006, **245**, 272.
4. A.G. Dedov, G.D. Nipan, A.S. Loktev, A.A. Tyunyaev, V.A. Ketsko, K.V. Parkhomenko, I.I. Moiseev, *Appl. Catal. A.*, 2011, **406**, 1.
5. S.-B. Li, *J. Natur. Gas Chem.*, 2003, **12**, 1.
6. D.J. Wang, M.P. Rosynek, J.H. Lunsford, *J. Catal.*, 1995, **155**, 390.
7. S.F. Ji, T.C. Xiao, S.-B. Li, C.Z. Xu, R.L. Hou, K.S. Coleman, M.L.H. Green, *Appl. Catal. A*, 2002, **225**, 271.

ПРОСТЕЙШАЯ МОДЕЛЬ САМОСТРУКТУРИРУЮЩЕГОСЯ АДСОРБЦИОННОГО МОНОСЛОЯ ТРИМЕЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПОВЕРХНОСТИ С ТРЕУГОЛЬНОЙ СИММЕТРИЕЙ

Акименко С.С., Горбунов В.А., Фефелов В.Ф.

Омский государственный технический университет, 644050, Омск, пр. Мира д.11

В последнее время интенсивно изучается адсорбция органических молекул на поверхности металлов [1,2]. Основной причиной этого является то, что сложные органические молекулы (например, ароматические системы) в зависимости от их геометрии и химического строения, могут формировать на поверхности твердых тел двумерные молекулярные пористые структуры. Они могут применяться в гетерогенном катализе, молекулярной электронике, при изготовлении химических и биологических сенсоров, в качестве матриц для адсорбции других молекул и др [3,4].

Для создания таких структур могут быть использованы органические молекулы с различными функциональными группами. Между этими молекулами возникают нековалентные взаимодействия, такие как водородные связи, Ван-дер-Ваальсовы силы, координационные и диполь-дипольные взаимодействия. В плане самоорганизации сложных молекул основной интерес представляют водородные связи, т.к. они являются относительно стабильными и носят направленный характер.

Молекула тримезиновой кислоты обладает всеми необходимыми свойствами для использования в качестве материала для создания самоструктурирующихся двумерных молекулярных пористых структур. Как показал литературный обзор, при ее адсорбции формируется как минимум две упорядоченные структуры. Первая структура состоит из колец образованных шестью связанными друг с другом молекулами тримезиновой кислоты (Рис 1) [5]. При увеличении давления происходит адсорбция молекул тримезиновой кислоты в центры сформированных колец. Таким образом, формируется вторая фаза (плотноупакованная) [6].

В нашей работе построена и изучена простая решеточная модель адсорбции тримезиновой кислоты на поверхность с треугольной симметрией. Принято, что молекула тримезиновой кислоты может адсорбироваться на треугольную решетку планарно – двумя различными способами (Рис 2). Показано, что разработанная нами модель качественно воспроизводит основные особенности фазового поведения реального адсорбционного монослоя.

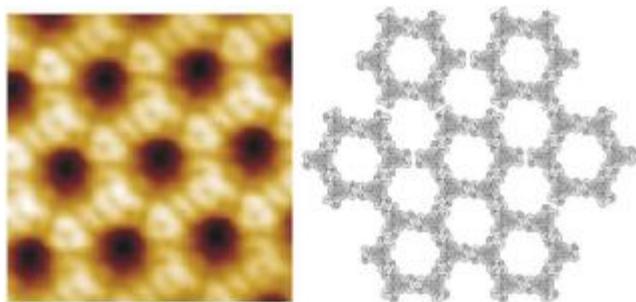


Рис. 1. Изображение первой упорядоченной структуры (слева СТМ, справа схематический пример)

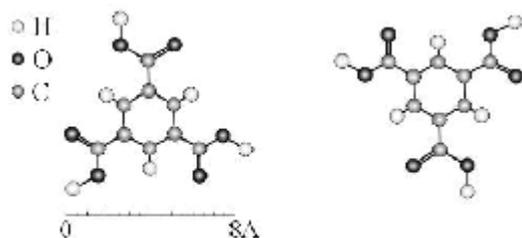


Рис. 2. Способы ориентации молекулы тримезиновой кислоты на поверхности.

Литература

1. A. Dmitriev, N. Lin, J. Weckesser, J.V. Barth, K. Kern, Supramolecular assemblies of trimesic acid on a Cu(100) surface // *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 6907.
2. C.B. France, F.A. Frame, B.A. Parkinson, Multiple two-dimensional structures formed at monolayer and submonolayer coverages of p-sexiphenyl on the Au(111) surface // *Langmuir* 22 (2006) 7507.
3. H. Liang, Y. He, Y. Ye, X. Xu, F. Cheng, W. Sun, et al., Two-dimensional molecular porous networks constructed by surface assembling // *Coord. Chem. Rev.* 253 (2009) 2959.
4. F. Cicoira, C. Santato, F. Rosei, Two-Dimensional Nanotemplates as surface cues for the controlled assembly of organic molecules // *Top. Curr. Chem.* 285 (2008) 203.
5. S. Griessl, M. Lackinger, M. Edelwirth, M. Hietschold, W.M. Heckl, Self-assembled two-dimensional molecular host-guest architectures from trimesic acid // *Single Mol.* 3 (2002) 25.
6. Y. Ye, W. Sun, Y. Wang, X. Shao, X. Xu, F. Cheng, J. Li, K. Wu, A unified model: Self-assembly of trimesic acid on gold // *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 10138.

РЕДОКС-СИНТЕЗ Au-Ru/ θ -Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ СО В СМЕСИ С NH₃

Е. А. Редина, Н.А. Давшан, О. А. Кириченко, Л.М Кустов

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
119991, Москва, Ленинский просп., 47.*

В настоящее время катализ на золоте привлекает все больший интерес во многих отраслях химической технологии, а особенно, в «зеленой химии». Наночастицы золота, нанесенные на оксидные носители, являются активными катализаторами реакций окисления, в частности, окисления СО [1]. Активность и термостабильность нанесенных Au катализаторов можно варьировать, используя модифицирующие добавки, например, переходные металлы и их оксиды [2]. Среди них особый интерес представляет рутений, который по каталитическим свойствам сходен с Pt и Pd, при этом является наиболее экономически доступным. Кроме того, рутений – один из самых тугоплавких металлов, и его введение позволяет повысить термостабильность нанесенных золотых катализаторов [3].

При синтезе нанесенных биметаллических систем основной проблемой является создание обширной области взаимодействия металл-металл или металл-оксид, которая и обуславливает каталитические свойства данной системы. Суть методики синтеза в таких случаях заключается в модифицирование нанесенной монометаллической фазы

вторым металлом. Необходимо отметить, что в литературе практически отсутствуют данные по синтезу и исследованию Au-Ru катализаторов.

В рамках данной работы были синтезированы и изучены катализаторы: Au/ θ -Al₂O₃, RuO₂/ θ -Al₂O₃, Au-Ru/ θ -Al₂O₃, с массовым содержанием Au 1% и Ru - 1 или 5 %. Активность полученных катализаторов была рассмотрена в модельной реакции селективного окисления CO в присутствии аммиака. Модифицирование Al₂O₃ оксидом рутения осуществляли пропиткой растворами (NH₄)₃[Ru(C₂O₄)₃] с последующей термообработкой. Предложена и опробована новая методика синтеза нанесенных Au-Ru катализаторов, основанная на редокс-методе (RR), позволившая нанести наночастицы Au⁰ на наночастицы Ru⁰ и RuO₂, что подтверждается результатами РФА и ТПВ (рис.1). Нанесение золота осуществлялось также по традиционной методике осаждения мочевиной (DPU) [4].

Сравнение каталитической активности образцов проводилось по температурной зависимости конверсии при окислении CO и NH₃ в смеси состава: 1,5 об.% NH₃, 4,5 об.% CO, 22,5 об.% O₂ (остальное He) с объемной скоростью потока 6000 ч⁻¹ в интервале температур 25-300°C.

Биметаллические Au-Ru/ θ -Al₂O₃ катализаторы значительно более активны в окислении CO, чем монометаллические 1% Au/ θ -Al₂O₃ и RuO₂/ θ -Al₂O₃. Особенно сильно синергетические эффекты взаимодействия Au-Ru проявляются для образцов, полученных впервые примененным для этой системы редокс-методом. При окислении NH₃ взаимодействие Au-Ru, наоборот, понижает каталитическую активность биметаллических катализаторов по сравнению с монометаллическим 1% Au/ θ -Al₂O₃. Температурная зависимость окисления аммиака на RuO₂/ θ -Al₂O₃ катализаторе близка к кривой, полученной на соответствующем золотосодержащем катализаторе, что указывает на окисление аммиака преимущественно на модифицированном носителе, а не на частицах золота (рис. 2). Однако понижение активности Au-Ru катализаторов в большей степени проявляется для систем, приготовленных редокс-методом. Нами впервые обнаружен эффект понижения активности катализаторов Au/Al₂O₃ в окислении NH₃ при модифицировании переходным металлом - рутением. Этот эффект может быть полезен при разработке катализаторов селективного окисления CO в смеси с аммиаком для систем нейтрализации отходящих газов дизельного двигателя с использованием технологии селективного каталитического восстановления NO_x аммиаком [5].

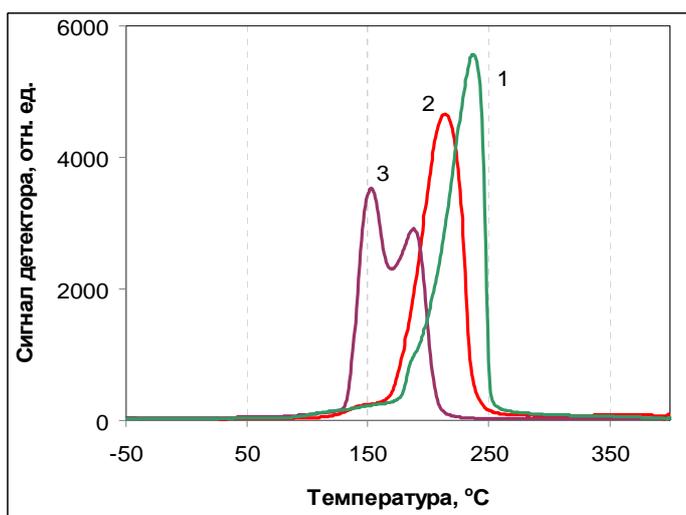


Рис. 1. Кривые ТПВ образцов: 1) RuO₂/ θ -Al₂O₃ (5% масс. Ru), 2) 1% Au/RuO₂/ θ -Al₂O₃-DPU (5% масс. Ru), 3) 1% Au/Ru/ θ -Al₂O₃-RR, реокисленный прокаливанием при 500°C

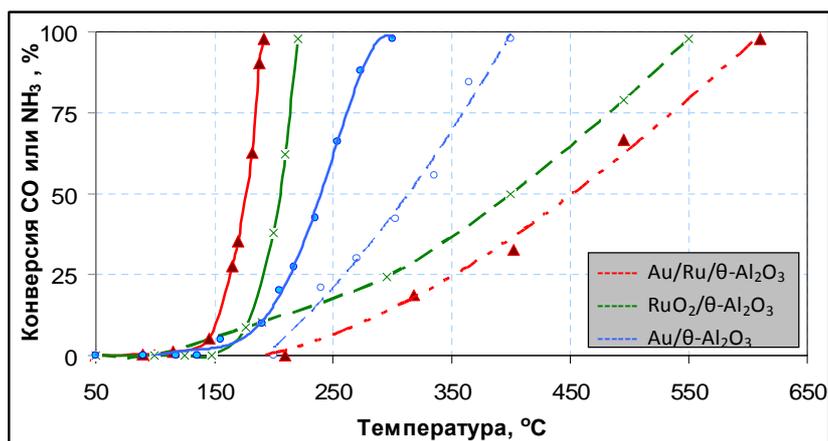


Рис.2. Зависимость конверсии CO и NH₃ от температуры для образцов катализаторов 1% Au/5% Ru/θ-Al₂O₃-RR, RuO₂/θ-Al₂O₃ (5% масс. Ru), 1% Au/θ-Al₂O₃

Литература

1. G.C. Bond, C. Louis and D.T. Thompson, *Catalysis by Gold*. Imperial College Press 2006, Chapters 6, 7.
2. F. Moreau, G. C. Bond, *Applied Catalysis A: General* 2008, **347**, 208.
3. Популярная библиотека химических элементов. М.: Наука, 1977.
4. A. Hugon, N.E. Kolli, C. Louis, *Journal of Catalysis* 2010, **274**, 239. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2003**, 452

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА

Уваркина Д.Д.^а, Гынгазова М.С.^а

^аНациональный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина 30
dina89_08@mail.ru

Процесс каталитического риформинга является одним из основных процессов в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. С его помощью удается улучшать качество бензиновых фракций, получать ароматические углеводороды и водородсодержащий газ [1,2].

Технологическое оформление процесса организуется по одному из трех вариантов:

1. Полурегенеративный. Стационарный слой катализатора с периодической его регенерацией и длительными межрегенерационными циклами.
2. Циклические. Стационарный слой катализатор и его непрерывная регенерация с использованием резервного реактора.
3. Регенеративные. Движущийся слой катализатора и его непрерывная регенерация.

Преобладающим типом технологии является полурегенеративный вариант. Однако все большее распространение получает технологическая схема с движущимся слоем катализатора и его непрерывной регенерацией [3].

В настоящее время большинство установок каталитического риформинга работает с использованием би- и полиметаллических катализаторов. Их основными частями являются носитель и активный компонент.

На установке, выбранной в качестве объекта исследования, используется биметаллический промышленный Pt-Sn/Al₂O₃ катализатор риформинга. Добавка олова в качестве промотора увеличивает селективность катализатора, что ведет в сторону увеличения выхода стабильного катализата.

Для оптимизации процесса каталитического риформинга используется метод математического моделирования. Многие исследователи предложили свои модели процесса. У существующих моделей можно отметить недостатки: отсутствие учета состава сырья и уменьшения активности катализатора вследствие дезактивации коксом.

Реакция коксообразования является побочной. Сырьем для нее является исходное сырье и промежуточные соединения. Реакция обратима.

Модель, используемая нами, позволяет учесть состав сырья и дезактивацию катализатора. С помощью модели можно прогнозировать содержание кокса на выходе из реакторного блока, выход катализата и октановое число.

Содержание кокса на катализаторе на выходе из реакторного блока зависит от состава сырья. Следует отметить, что чем меньше содержится в сырье ароматических соединений и нафтеннов, тем меньше кокса образуется на катализаторе на выходе из реактора.

Состав сырья влияет также на значение октанового числа, содержание ароматических углеводородов и температуру сырья на входе в реактор.

Использованная модель адекватно описывает процесс.

Результаты расчета по модели в дальнейшем могут быть использованы для оптимизации энергопотребления и экономии топлива, используемого для подогрева сырья в печах риформинга.

Литература

1. <http://www.himdetrit.ru/info/chemtech/314>
2. Д.И. Кирьянов, М.Д. Смоликов, В.В. Пашков, А.Г. Проскура, Е.В. Затолокина, И.Е. Удрас, А.С. Белый, Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева) 2007, т. LI, №4
3. http://kafedratpn.gubkin.ru/images/stories/vnpz/catalytic_reforming.htm?



Химическая технология

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ К ФЕРМЕНТАЦИИ ГИДРОТРОПНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗ

Макарова Е.И.

Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук

659322, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, massl@mail.ru

Вопросы биоэнергетики, связанные с получением новых видов биотоплива, становятся все более актуальными. Для России перспективным биотопливом является биоэтанол, поскольку он может быть получен на действующих предприятиях гидролизного спирта из широкого спектра полисахаридсодержащего сырья.

Целесообразнее биоэтанол получать из целлюлозы, источником которой могут быть различные отходы сельского хозяйства, солома злаковых и различные энергетические растения. Доступность и дешевизна такого сырья делает сырьевую базу при получении биоэтанола неисчерпаемой.

В литературе отсутствуют данные по ферментации целлюлоз, полученных гидротропным способом, поэтому целью данной работы является исследование реакционной способности к ферментации с использованием ферментного препарата «Брюзайм ВГХ» (поставщик компания «Русфермент», Москва) двух гидротропных целлюлоз.

В качестве субстратов использовались образцы беленых целлюлоз (БЦ), полученных гидротропным способом из мискантуса китайского и плодовых оболочек овса (ПОО) [1, 2]. Массовые доли (м.д.) основных компонентов субстратов в пересчете на абсолютно сухое вещество представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики субстратов

Образец	М.д. α -целлюлозы, %	М.д. остаточного лигнина, %	М.д. золы, %
БЦ ПОО	82,8	6,1	3,3
БЦ мискантуса	82,1	4,5	1,6

Для ферментации в колбу Эрленмейера емкостью 500 мл помещали навеску субстрата 5 г, 150 мл ацетатного буфера (рН 4,7) и ферментный препарат. Гидролиз проводили при температуре 50 ± 2 °С, в течение 72 ч при постоянном перемешивании [3]. Перемешивание реакционной массы осуществляли на платформе «ПЭ-6410М» с частотой колебания 26 мин^{-1} . По окончании процесса в гидролизате определяли концентрацию редуцирующих веществ (РВ) в пересчете на глюкозу до и после инверсии [4].

Через каждые 8 ч отбирали пробу суспензии 2 мл для определения концентрации РВ спектрофотометрическим методом на «UNICO UV-2804» с использованием динитросалицилового реактива. Преимуществами данного метода является простота выполнения анализа и малый расход реагентов. Относительная погрешность данного метода составляет 3,45 %.

Ферментный препарат «Брюзайм ВГХ» представляет собой жидкий препарат целлюлазы, гемицеллюлазы и ксиланазы, который катализирует распад целлюлозы на глюкозу, целлобиозу и более высокомолекулярные полимеры глюкозы, а также приводит к гидролизу гемицеллюлоз, частично присутствующих в субстратах.

Результаты исследования ферментативного гидролиза представлены на рисунке 1 в виде зависимости концентрации РВ в пересчете на глюкозу от продолжительности ферментации и в таблице 2.

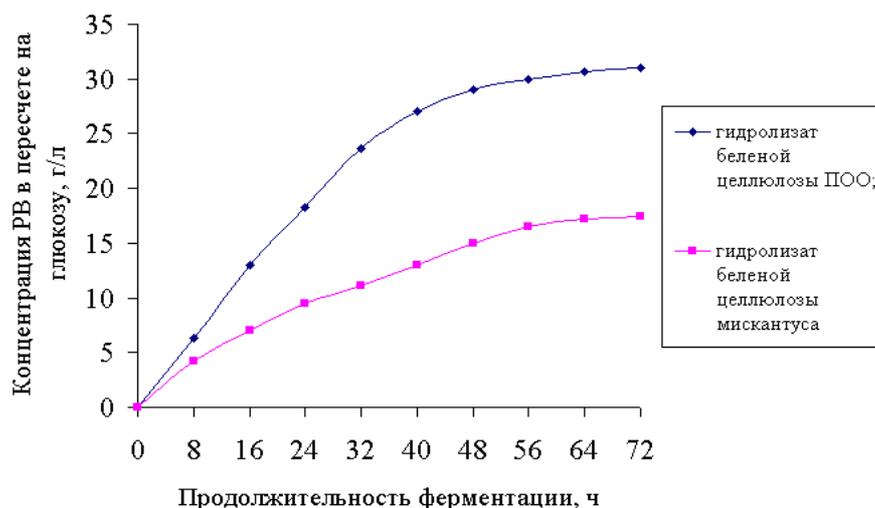


Рис. 1. Зависимость концентрации РВ в пересчете на глюкозу в гидролизате от продолжительности ферментации гидротропных целлюлоз

Таблица 2 – Окончательные результаты ферментации

Образец	Конечная концентрация РВ в пересчете на глюкозу в гидролизате, г/л		Выход РВ от массы субстрата, %
	до инверсии	после инверсии	
БЦ ПОО	31,00	31,00	83,7
БЦ мискантуса	17,40	17,44	47,0

В нашем случае беленые целлюлозы, полученные из плодовых оболочек овса и мискантуса имеют почти одинаковое содержание α -целлюлозы, но БЦ ПОО содержит больше лигнина и золы, несмотря на это имеет скорость ферментации выше, чем у БЦ мискантуса (18,24 г/л, 9,44 г/л через 24 ч гидролиза, соответственно) и более высокий выход РВ в пересчете на глюкозу по истечении 72 ч ферментации (83,7 % и 47,0 %, соответственно). Единственным объяснением такого результата может быть меньшая степень кристалличности БЦ ПОО, чем у БЦ мискантуса. Таким образом, проведенные исследования с использованием ФП «Брюзайм ВГХ» показали, что гидротропная целлюлоза ПОО обладает почти в 2 раза большей реакционной способностью к ферментации, чем гидротропная целлюлоза мискантуса.

Литература

1. М.Н. Денисова, Р.Ю. Митрофанов, В.В. Будаева, О.С. Архипова, *Журн. Ползуновский вестник* 2010, **4**, 198.
2. М.Н. Денисова, *Журн. Ползуновский вестник* 2011, **4**, 236.
3. Е.И. Макарова, В.В. Будаева, Р.Ю. Митрофанов, *Журн. Ползуновский вестник* 2010, **4**, 192.
4. M. Yoshida, Y. Liu, *Biosci. Biotechnol. Biochem* 2008, **72**, 805.

СИНТЕЗ 5-ФТОРМЕТИЛФУРФУРОЛА ИЗ 5-БРОММЕТИЛФУРФУРОЛА

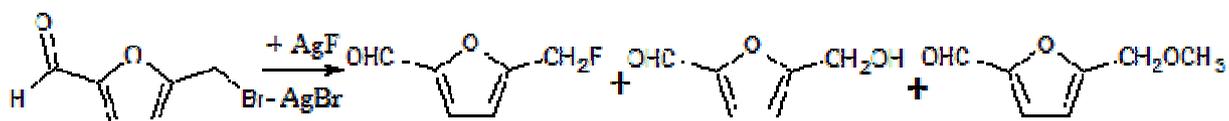
Черняк М.Ю., Тарабанько В.Е., Смирнова М.А., Морозов А.А.
jora-991@mail.ru

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

Нативные углеводы являются наиболее приемлемыми для синтеза фурановых соединений [1]. Вещества, содержащие фторметильную группу, связанную с ароматическими системами, являются перспективными компонентами синтеза биологически активных веществ. Информация о фторпроизводных ароматических альдегидов отрывочна, а коммерчески доступен только трифторметилбензальдегид [2].

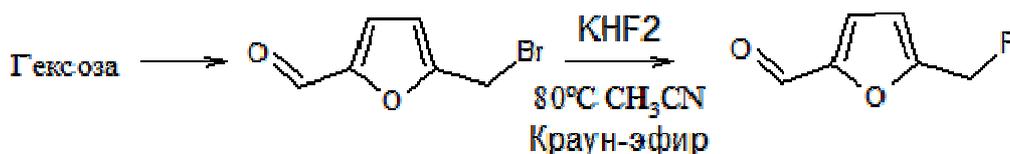
Цель настоящей работы заключается в разработке методов синтеза 5-фторметилфурфура. 5-бромметилфурфуrol, получаемый из углеводов, является удобным реагентом для синтеза 5-фторметилфурфура [3].

На первом этапе изучено взаимодействие бромметилфурфура с фторидом серебра.



По результатам первого этапа выявлено, что при проведении синтеза в водно-метанольной среде выход интересующего продукта составил 1-3 %, в то время как в безводном толуоле выход составил 10 %, а выход побочных продуктов ~49 и ~45 % каждого соответственно.

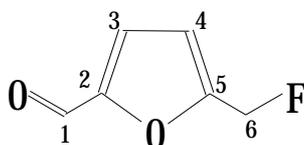
На втором этапе изучено взаимодействие 5-бромметилфурфура с гидрофторидом калия в присутствии дибензо-24-краун-8 в ацетонитрильной среде.



По результатам второго этапа, установлено что выход 5-фторметилфурфура составил мол. 50%. Полученное соединение идентифицировано методами ЯМР спектроскопии и хромато-масс спектрометрии.

¹H ЯМР спектр (600 МГц, CDCl₃): δ, ppm; 5,4 (d 2H, -CH₂-, J_{H-F} = 48 Гц), 6,7 (d/d 1H, CH_{fur}, J²_{3H-F} = 1.38 Гц, J²_{3H-4H} = 3.60 Гц), 7,3 (d/d 1H, CH_{fur}, J²_{4H-F} = 1.38 Гц, J²_{3H-4H} = 3.54 Гц), 9.7 (s 1H, CHO).

¹³C ЯМР спектр (600 МГц, CDCl₃). δ, ppm: 178.2 (s C₁), 154.5 (d C₅, J_{C-F} = 18.5 Гц), 148 (s C₂), 121.5 (s C₃), 113.2 (d C₄, J²_{C-F} = 6 Гц), 75.5 (d C₆, J²_{C-F} = 166.2 Гц).



Масс-спектр: 70 eV, m/z (отн. инт.): 128 [M]⁺ (100), 127 [M-H]⁺ (75), 110 [M-F]⁺ (3), 99 [M-CHO]⁺ (35), 81 [M-CHO-F]⁺ (3), 80 (3), 71 (45), 70 (26), 69(23), 53(15), 52(20), 51 (100), 50(50), 49(10).

Литература

1. S. V. Popkov and A. V. Kuzenkov, *Rus. Chem. Bull., International Edition*. 2005, **54**, 1672—1674.
2. Smart B.E., Tatlow J.C. *Organofluorine chemistry: principles and commercial applications*. Elsevier, 1994.
3. Патент РФ 2429234 БИ №26 *Способ получения 5-бромметилфурфурола* / Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю. Смирнова М.А. 20.05.2011.

НОВЫЙ ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 3-МЕРКАПТОПИРИДИН-2(1H)-ОНОВ

Савченко О.А., Богза Ю.П., Гончаров Д.С., Фисюк А.С.*

*ФГБОУ ВПО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского», 644077, г. Омск, проспект Мира, д. 55-А
olga9909@mail.ru*

3-Меркаптопиридин-2(1H)-оны являются соединениями малодоступными. Существует лишь один известный способ их получения [1]. В то же время, их производные обладают полезной биологической активностью [2,3].

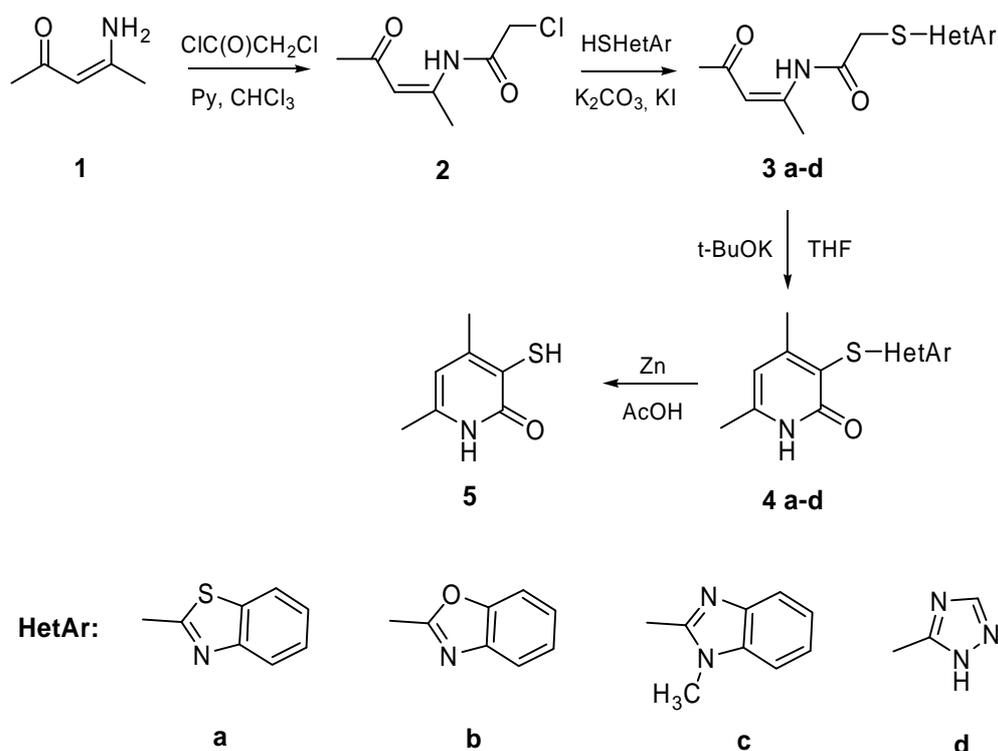
Ранее мы показали, что N-(3-оксоалкенил)амид **3a**, содержащий в α -карбамоильном положении атом двухвалентной серы, связанный с 1,3-бензотиазолом, при действии основания превращается в 3-S-гетарилзамещенный пиридин-2(1H)-он **4a** [4].

В подтверждение эффективности данного метода нами синтезированы пиридин-2(1H)-оны с различными гетероароматическими заместителями **4a-d**.

В качестве исходного соединения был использован енаминкетон **1**, ацилированием которого получен N-(3-оксоалкенил)хлорацетамид **2**. Взаимодействием коммерчески доступных гетероциклических тиопроизводных с соединением **2** в присутствии карбоната и йодида калия в ацетоне синтезированы N-(3-оксоалкенил)амиды **3 a-d** с выходами 66-82 %.

Внутримолекулярная циклизация соединений **3 a-d** осуществлена под действием трет-бутилата калия в безводном ТГФ. Выходы пиридин-2(1H)-онов **4 a-d** находились в пределах 35-90%. Лучшие результаты были получены для соединения **4a**.

С целью превращения соединения **4a** в труднодоступный 3-меркаптопиридин-2(1H)-он **5** мы изучили реакцию соединения **4a** с цинком в уксусной кислоте. В результате этого был получен 4,6-диметил-3-меркаптопиридин-2(1H)-он с выходом 74%.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №11-03-00338а)

Литература

1. K. Smith, D. Anderson, I. Matthews, *J. Org. Chem*, 1996, **61**, 662.
2. A. Benjihad, S. Oumouch, J. Guillemont, E. Pasquier, D. Mabire, K. Andries, *Bioorganic and Medicinal chemistry Letters*, 2007, 712-716.
3. M. Kato, US Pat. 2009/0298889
4. А.С. Фисюк, Ю.П. Богза, Н. В. Поендаев, Д.С. Гончаров, *ХГС*, 2010, **7**, 1044.

СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СО И Н₂ В ПРОТОЧНОМ И ПРОТОЧНО-ЦИРКУЛЯЦИОННОМ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Яковенко Р.Е., Савостьянов А.П., Нарочный Г.Б., Земляков Н.Д., Бакун В.Г.

Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт), г. Новочеркасск

В работе определено влияние объемной скорости газа, давления, линейной скорости газа на селективность и производительность кобальтовых катализаторов по жидким и твердым углеводородам в трубчатом реакторе процесса синтеза Фишера-Тропша. Наибольшая производительность по переработке СО достигается при проведении процесса в проточном режиме при объемной скорости газа 1500 ч⁻¹ и давлении 1,5 МПа. Однако в этом случае образуется преимущественно метан, так как нарушается изотермичность каталитического слоя за счет большого выделения реакционного тепла.

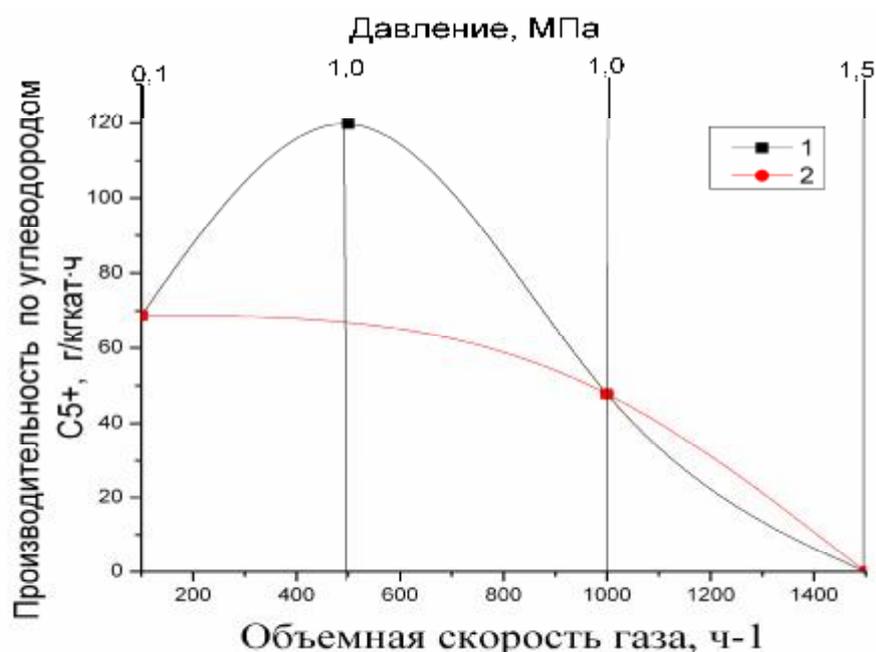


Рис. 4. Зависимость производительности по углеводородам C_{5+} от объемной скорости газа

1- при разном времени контактирования; 2 – при постоянном времени контактирования

Кривая 2 соответствует проведению процесса при одинаковом времени контактирования, кривая 1 – увеличению времени контактирования в 2 раза. При увеличении времени контактирования производительность по углеводородам C_{5+} резко возрастает.

Из анализа экспериментальных данных следует, что наибольшая производительность по СО достигается при повышенном давлении и высокой объемной скорости газа ($P=1,5$ МПа, ОСГ 1500 ч^{-1}). Однако при этих условиях существенно возрастает количество выделившегося реакционного тепла и при проведении процесса в трубчатом реакторе в проточном режиме трудно обеспечить эффективный теплоотвод, нарушается режим изотермичности работы реактора и снижается селективность по жидким и твердым углеводородам.

Одним из решений проблемы отвода тепла из зоны реакции может быть увеличение линейной скорости газового потока в продольном сечении реактора без снижения производительности и селективности. Этого можно добиться за счет циркуляции непрореагировавшего газа.

С использованием математической модели выполнены численные исследования процесса в проточно-циркуляционном режиме.

Таблица 5 – Влияние технологического режима на показатели процесса синтеза Фишера-Тропша

Технологический режим	Степень превращения СО, %	Селективность		Выход по углеводородам C_{5+} , г/нм ³	Производительность по СО, дм ³ /кг _{кат} ·ч
		по метану, %	по углеводородам C_{5+} , %		
Проточно-циркуляционный	57,7	12,3	83,3	108,2	390,9
Проточный	98,0	72,3	0,0	0,0	661,7

Проведение процесса синтеза Фишера-Тропша в циркуляционном режиме позволяет проводить процесс в режиме близкому к изотермическому. При этом возрастает селектив-

ность по жидким и твердым углеводородам, снижается содержание метана. Снижение производительности по СО в проточно-циркуляционном режиме объясняется также стабилизацией температуры в слое катализатора. Определено, что использование проточно-циркуляционного варианта технологической схемы позволяет достигнуть изотермичности по высоте слоя катализатора и обеспечить высокий выход и селективность по жидким и твердым углеводородам.

Работа выполнена в рамках государственного контракта с министерством образования и науки РФ № 02.740.11.0754

Тезисы заочных участников



Углеродные и неорганические материалы

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО И ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА КАОЛИНОВЫХ ГЛИН РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НА СТРУКТУРНО- МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПАСТ НА ИХ ОСНОВЕ

А.Ш. Абдулганеева, Е.Ю. Ситникова, А.А. Ламберов

420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18, Казанский (Приволжский) федеральный университет, e-mail: esitniko@rambler.ru

Природные глины, содержащие каолинит в качестве основного породообразующего минерала, широко используются либо в качестве основного сырья, либо в качестве связующего в одном из известных на сегодняшний день промышленных способов получения цеолитов типа А [1-2], одним из основных требований к качеству которых является механическая прочность. Важнейшим фактором, обуславливающим механическую прочность цеолита, получаемого на основе глинистого сырья, являются структурно-механические свойства формуемых глинистых масс [3], которые непосредственно связаны с природой глинистого сырья, в частности, с его минералогическим, химическим и дисперсным составом и т.д.

Цель данной работы заключается в исследовании влияния минералогического, и дисперсного состава каолиновых глин различных месторождений на пластичность и связующую способность паст, формуемых на их основе.

В качестве объектов исследования были использованы каолиновые глины следующих месторождений: образец № 1 – глина Кыштымского месторождения (Башкортостан); образец № 2 – глина Просьянского месторождения (Украина); образец № 3 – глина Дружковского месторождения (Украина); образец № 4 – глина Куганакского месторождения (Башкортостан), образец № 5 – глина Трошковского месторождения (Иркутская область).

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре марки D8 ADVANCE фирмы Bruker на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Качественный фазовый состав определяли путем сравнения полученных дифрактограмм с эталонными дифрактограммами минералов [4]. Определение элементного состава проводили методом эмиссионно-спектрального анализа с индуцированной плазмой на спектрометре марки «OPTIMA 2000DV». Дисперсный состав определяли с использованием прибора «Particle Size Distribution Analyzer SARA-700» фирмы «HORIBA» с использованием метода седиментационного анализа. Определение числа пластичности проводили в соответствии с ГОСТ № 5180-84 [5], связующей способности - в соответствии с ГОСТ 3594.6-93 [6].

В ходе проведенных исследований был определен минералогический и дисперсный состав образцов глин различных месторождений, пластичность и связующая способность паст на их основе, а также установлены и проанализированы зависимости между пластическими свойствами глин и их составом (Рисунки 1 и 2).

На основании исследования состава образцов № 1-5 глин различных месторождений было установлено, что их пластичность и связующая способность зависят от следующих факторов:

- минералогического состава – так, для образцов № 1 и 2 – мономинеральных глин с содержанием каолинита 97 % - отмечаются более низкие показатели пластичности и связующей способности по сравнению с образцами № 3-5 – каолиновыми полиминеральными глинами, содержащими монтмориллонит в количестве 13-33 % и гидрослюда в количестве 18 %;

- дисперсного состава каолинита – так, с увеличением в образце № 2 глины доли фракции частиц каолинита с размерами не более 5 мкм на 50 % приводит к возрастанию числа пластичности и связующей способности, в среднем, на 15 %.

При производстве цеолита типа А со значительными показателями механической прочности каолиновые глины Дружковского, Куганакского и Трошковского месторождений могут быть использованы в качестве связующего. Использование каолинов Кыштымского и Просянского месторождений в качестве основного сырья и связующего возможно после их предварительного измельчения.

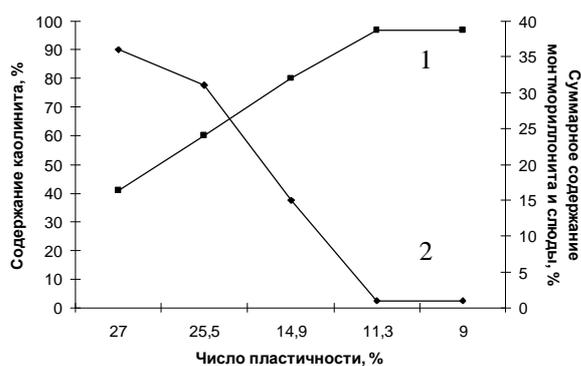


Рис. 1. Зависимость числа пластичности образцов № 1-5 глин от содержания в них каолинита (1) и суммарного содержания гидрослюда и монтмориллонита (2).

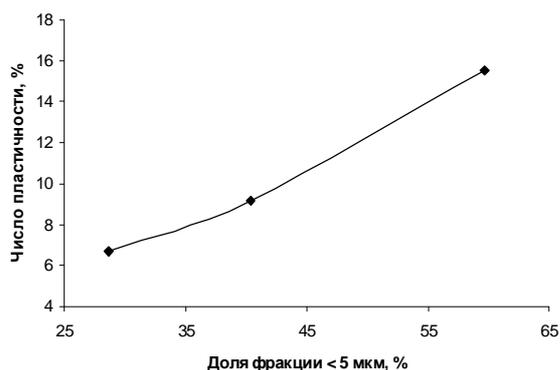


Рис. 2. Зависимость числа пластичности образцов № 1-2, 2* (образец № 2 после измельчения в течение 2 часов в механической ступке) от доли фракции частиц размером менее 5 мкм в их составе.

Литература

1. Н. В. Кельцев, *Основы адсорбционной техники*, М.: Химия, 1984, 592.
2. А. А. Ламберов, Е. Ю. Ситникова, А. Ш. Абдулганеева, *Вестник КГТУ*, 2011, 7, 17.
3. А. П. Ильин, В. Ю. Прокофьев, *Физико-химическая механика в технологии катализаторов и сорбентов*: Монография, Иваново, 2004, 314.
4. WWW-МИНКРИСТ. Кристаллографическая и кристаллохимическая база данных для минералов и их структурных аналогов (<http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/index.php>).
5. ГОСТ 5180-84. *Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик*, Введ. 24.10.1984, 19.
6. ГОСТ 3594.6-93. *Глины формовочные огнеупорные. Метод определения предела прочности при сжатии в сухом состоянии*, Введ. 01.01.1995, 26.

Автор благодарит к.х.н. А.В. Вировца, к.х.н. П.А. Абрамова, к.ф.-м.н. Д.А. Майничева, к.ф.-м.н. И.В. Мирзаеву, научного руководителя д.х.н., проф. М.Н. Соколова и зав. лабораторией д.х.н., член-корр. В.П. Федина.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-00413).

Литература

1. C. H. Chin, T. S. A. Hor, *J. Organomet. Chem.* 1996, **509**, 101.
2. A. G. Algarra, M. G. Basallote, M. J. Fernandez-Trujillo, E. Guillamon, R. Llusar, M. D. Segarra, C. Vicent, *Inorg. Chem.* 2007, **46**, 7668.
3. J. M. Berg, R. H. Holm, "Iron-Sulfur Proteins", Ed. Wiley: New York, 1982.
4. J. W. Ellis, K. N. Harrison, P.A.T. Hoye, A. G. Orpen, P. G. Pringle, M. B. Smith, *Inorg. Chem.* 1992, **31**, 3026.
5. J. Chatt, J. G. Leigh, R. M. Slade, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 2021.
6. D. E. Berning, K. V. Katti, L. G. Barbour, W. A. Volkert, *Inorg. Chem.* 1998, **37**, 334.
7. B. Driessen-Holscher, J. Heinen, *J. Organomet. Chem.* 1998, **570**, 141.
8. A. Fukoka, W. Kosugi, F. Morishita, M. Hirano, L. McCaffrey, W. Henderson, S. Komiya, *Chem. Commun.* 1999, 489.
9. M. N. Sokolov, A. V. Anyushin, A. V. Virovets, I. V. Mirzaeva, N. F. Zakharchuk, V. P. Fedin, *Inorg. Chem. Commun.* 2011, **14**, 1659

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БИОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОРУНДА И ТРИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Байкина Л.К., Полубояров В.А., Волоскова Е.В., Горбунов Ф.К.

*Институт химии твердого тела и механохимии (ИХТТМ)
630128 г. Новосибирск, ул Кутателадзе, 18*

В данной работе приводятся результаты исследований по разработке новых биокерамических композитов на основе связующего триацетата целлюлозы и керамических частиц корунда, а также исследованы их физико-механические характеристики.

Для проведения экспериментальных исследований был разработан способ получения таких биокерамических композитов, который состоит в следующем: сначала получают раствор полимера, для этого триацетат целлюлозы помещают в стеклянный бюкс и смачивают ацетоном. Полученную смесь выдерживают в закрытом бюксе в течение 4 часов при температуре 40 °С, периодически перемешивая; затем добавляют порошок наполнителя. В работе в качестве наполнителя был использован корунд со средним размером частиц 5 мкм и 0,4 мкм. Далее полученную смесь перемешивают до состояния гомогенизации и укладывают в цилиндрическую пресс-форму. Полимеркерамическую смесь спрессовывали при комнатной температуре на прессе лабораторном гидравлическом ПЛГ-20. Давление прессования составляло $P = 100$ МПа.

Для исследования влияния концентрации введенного керамического наполнителя на свойства композитов были получены образцы с различным содержанием (90...99 масс. %) в них наполнителя. Полученные образцы были исследованы на ряд

физико-механических показателей, таких как плотность, прочность на сжатие, водопоглощение. Все испытания проведены после нормализации образцов при температуре $(120 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение 3 часов и последующего конденсирования в эксикаторе до температуры окружающей среды.

Получены экспериментальные зависимости плотности (ρ) и предела прочности при сжатии (σ) биокерамических образцов от содержания наполнителя (w) различного размера частиц (рис. 1).

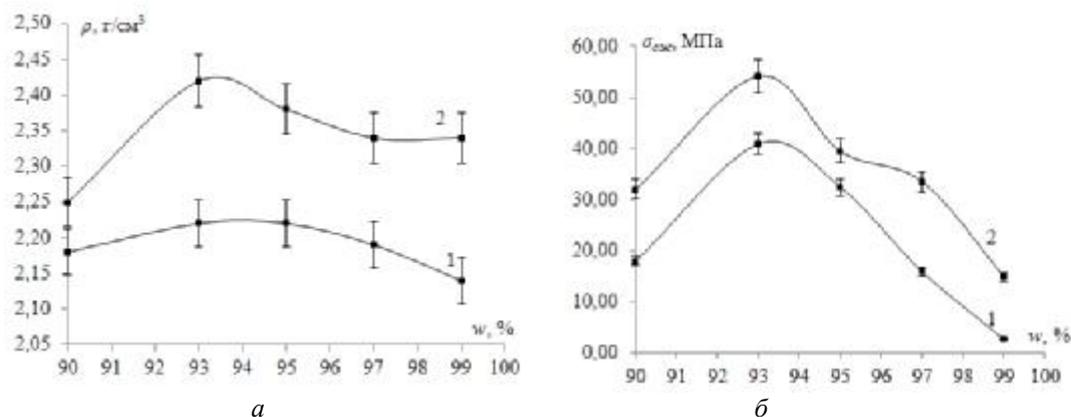


Рис. 1. Зависимости (а) – плотности и (б) – предела прочности при сжатии биокерамических композитов от степени наполнения корундом (1 – $d = 5$ мкм; 2 – $d = 0,4$ мкм)

Из графиков видно, что уменьшение размера частиц наполнителя приводит к увеличению плотности и прочности композитов независимо от его концентрации.

Механизм формирования полимеркерамических систем обусловлен адгезией полимеров к керамическим частицам и сводится к образованию физических (адсорбционных) и химических связей между поверхностями наполнителя и полимера [1]. Керамические частицы меньшего размера обладают более высокой удельной поверхностью, и как следствие, большей поверхностной энергией, именно поэтому они лучше адсорбируют полимер триацетата целлюлозы. Помимо адсорбционных связей частицы корунда, благодаря наличию поверхностных ионных группировок (катионов водорода и гидроксо-групп) [2], способны образовывать водородные связи с ацетатными группировками полимера. Количество таких связей с частицами меньшего размера, естественно, больше вследствие наличия большей удельной поверхности. Оба эти фактора и приводят к тому, что уменьшение размера частиц наполнителя приводит к упрочнению биокерамических композитов за счет образования более плотного непрерывного армирующего каркаса [3].

Кроме того наблюдается экстремальная зависимость плотности и прочности от степени наполнения полимера, характеризующаяся наличием концентрационного оптимума при $w = 93$ % наполнителя. Биокерамические композиты данной степени наполнения обладают максимальной плотностью $\rho = (2,42 \pm 0,04)$ г/см³ и прочностью при сжатии $\sigma = (54,0 \pm 3,2)$ МПа по сравнению с остальными. Данная концентрация корунда рассматривается как предел насыщения макромолекулами адсорбционных центров на поверхности наполнителя. Структурирование композита происходит в результате взаимодействия с полимером частиц наполнителя, которые являются в формируемой композиции узлами возникающей пространственной сетки [3]. При этом наполнителя должно быть достаточно, чтобы его хватило для образования сплошной сетки, таким образом определяется максимальное и достаточное количество

наполнителя. При недостатке наполнителя может не образоваться сплошной сетки и не будет достигнут желаемый эффект усиления прочностных характеристик композита. При избыточном количестве наполнителя может не получиться полного его смачивания полимером, а каркасная сетка композита получается более рыхлая, вследствие отсутствия полимерной связки между керамическими частицами, что также ведет к уменьшению его плотности и прочности.

Кроме того образцы были протестированы на водопоглотительную способность. Полное насыщение влагой биокерамических образцов происходит за двое суток. Водопоглощение биокерамических композитов предельно насыщенных ($w = 93\%$) корундом со средним размером частиц $d = 5$ мкм составляет $\sim 5\%$, корундом со средним размером частиц $d = 0,4$ мкм – $\sim 3,5\%$.

Сравнивая полученные данные можно выявить корреляцию между плотностью, прочностью при сжатии и водопоглотительной способностью композитов. Биокерамические композиты наполненные на 93% корундом с размером частиц $d = 0,4$ мкм обладают максимальной плотностью, прочностью при сжатии и практически минимальным водопоглощением. Таким образом, меняя размер наполнителя и, соответственно, структуру композиционного материала, можно получать изделия с заданными свойствами.

Список литературы

1. Н. А. Чайников, П. С. Беляев, А. Б. Мозжухин, В. В. Жариков, *Ресурсосберегающие технологии изготовления металлополимерных материалов* 2003, 80.
2. О. В. Андриюшкова, В. А. Полубояров, И. А. Паули, З. А. Коротаева, *Механохимия создания материалов с заданными свойствами* 2010, 352.
3. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, *Физическая химия наполненных полимеров* 1977, 304.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ФИЛЬТРЫ – НЕЙТРАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ СВС МАТЕРИАЛОВ И МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ ЦЕОЛИТА

А.Г. Бебия, Л.Ю. Атюцкая

ГОУ ВПО «Югорский государственный университет» bebiya.nastya@mail.ru

Целью данной работы является демонстрация возможности применения новых наноматериалов для создания регенерируемых фильтров-нейтрализаторов большой производительности и замещения дорогостоящих платины, палладия, родия в таких устройствах. Хорошей альтернативой благородным каталитическим металлам является никель.

Повысить эффективность борьбы с загрязнением позволяет использование специальных материалов, проявляющих высокую адсорбирующую способность в отношении углеводородов. Одним из видов материалов, обладающих такими свойствами, являются цеолиты. В качестве наноструктурированного наполнителя предполагается использовать один из самых стабильных природных цеолитов – клиноптилолит, имеющий химический состав $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_5 \text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}\text{x}18\text{H}_2\text{O}$, из породы промышленной толщи Люльинского месторождения Приполярного Урала (п.Саранпауль, Березовского района Ханты-Мансийского автономного округа – Югры). Он очень стабилен к дегидратации, после которой не теряет адсорбционных свойств к H_2O , CO_2 , хорошо адсорбируют O_2 и N_2 ;

термостабильность клиноптилолита (700°C на воздухе), что значительно выше остальных природных цеолитов ($120\text{-}200^{\circ}\text{C}$).

Основная идея состоит в том, что каждая секция нашего фильтра будет заполнена цеолитом разных стадий помола, ведь с увеличением времени механоактивации будет наблюдаться рост удельной поверхности частиц в порошке цеолита и, следовательно, повышение его сорбционной способности. Мы создаем такой наполнитель, чтобы фильтр заполнялся равномерно и отрабатывал свой срок. Это выгодно и с экономической точки зрения. Если бы мы имели однородный фильтр, то он забился бы в скором времени в передней части, что мешало бы проникновению частиц в другие секции, отсюда следует непригодность такого фильтра для дальнейшего использования.

На основе разработанных наноматериалов спроектирован фильтр (рис. 1)

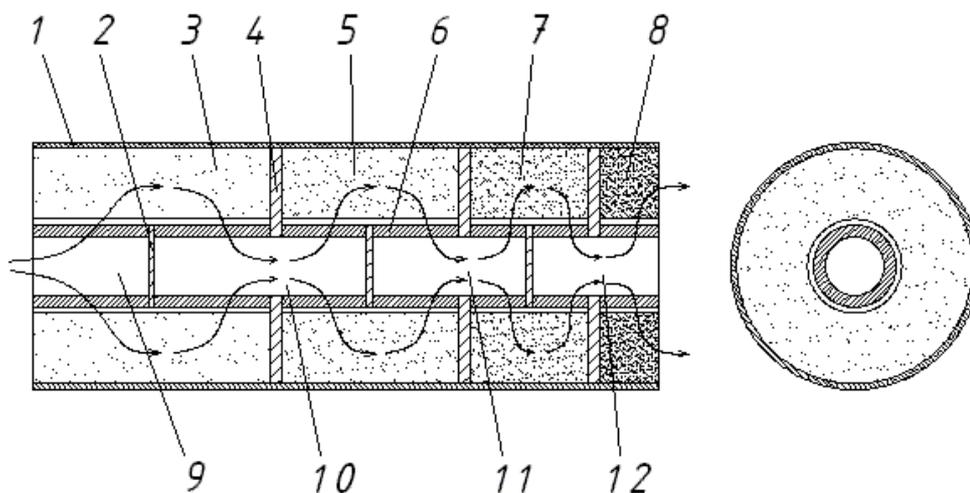


Рис. 1. Конструкция фильтра

Фильтр состоит из корпуса 1, катализаторов 6 и внутренних стенок 2 между ними, сорбирующих патронов 3, 5, 7, 8 и стенок 4 между ними. Катализатором является пористый проницаемый материал на основе Ni_3Al , сорбирующим патроном является механоактивированный цеолит. Предполагается, что цеолит в патронах 3, 5, 7, 8 будет отличаться временем воздействия механоактивации и своей дисперсностью. Данная конструкция представлена в виде четырех степеней очистки, каждая из которых позволяет нейтрализовать NO_x , CH и адсорбировать определенное количество CO_2 и сажи.

Принцип действия фильтра. Выхлопные газы поступают в полость 9, проходят через катализатор 6, в котором происходит дожигание токсичных компонентов в результате фильтрационного горения внутри пористой проницаемой среды из наноструктурированного Ni_3Al , затем газы поступают в сорбирующий патрон 3, где часть газов задерживается. Следующая ступень очистки заключается в аналогичном переходе газа из полости 10 в полость 11 через катализатор и патрон и т.д.

Внешний вид действующего макета приведен на рисунке 2.

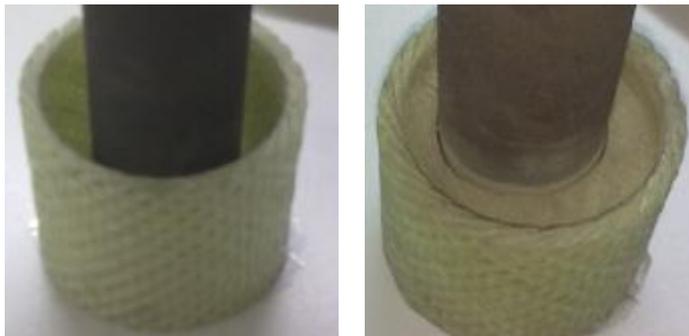


Рис. 2. Фильтр-патрон из СВС материала (слева) с наполнителем из механоактивированного цеолита (справа)

Литература

1. Лурье, К.М. Техногенные последствия выбросов химического производства / К.М. Лурье.– М.: Мир, 2001.– 217 с.
2. Ismagilov, Z.R. Catalytic Combustion for Heat Production and Environmental Protection / Z.R. Ismagilov // Eurasian Chemico-Techn. J.-2001.- Vol.3, №4.-P. 241-255.
3. Гуляев, П.Ю. Экспериментальное исследование процесса формирования высокопористой металлокерамики с наноструктурированным наполнителем методом СВ-синтеза / П.Ю. Гуляев, Ю.И. Реутов, В.И. Иордан // Перспективные материалы.- Спец. выпуск № 6: «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», часть 2, декабрь 2008.- С. 35 – 40.
4. Астапова, Е.С. Морфология и электрофизические свойства поликристаллов Ga-и In-ВК-цеолитов / Е.С. Астапова, В.И. Радомская, О.А. Агапьятова, Л.Л. Коробицына, С.В. Ланкин, В.Г. Моисеенко // ДАН. -2007. Том 417, № 4.- С.1-5.

АНАЛИЗ КИНЕТИЧЕСКИХ И СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ПО ДАННЫМ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ И ТЕРМОДЕСОРБОМЕТРИИ

Бервено А.В.

Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, РФ, город Кемерово, проспект Советский 18

Эффективность углеродных молекулярных сит (УМС) в процессах газоразделения (кинетические и сорбционные свойства) определяется структурой и нанотекстурой твердой матрицы материала, распределением пор по размеру, площадью поверхности, размером и объемом микро-, мезо- и макропор. Эффективность разделения газов УМС в значительной мере определяется электронно-обменными свойствами молекул аренов, являющихся стенками пор в углеродных молекулярных ситах.

Методы исследования: Структурные и текстурные характеристики УМС исследовали с помощью рентгеновского анализа и термодесорбметрии. С помощью ЭПР-спектроскопии изучали механизм образования молекулярных пор в углеродных моле-

кулярных ситах из углей Кузбасса. Температурные характеристики углей анализировали методом дериватографии. Распределение пор по размерам, удельную площадь поверхности, объем микропор и мезопор полученных УМС исследовали с помощью установки «Термодесорб TPD 570», используя в качестве сорбата азот.

Важными характеристиками, определяющими газоразделительные свойства адсорбентов, являются удельная площадь поверхности, объем микропор и их распределение по размерам. Обычно эти характеристики определяют методом порометрии, основанном на тепловой десорбции адсорбата (азот, аргон, углекислый газ, водород) в среде инертного газа (гелий). Изменяя концентрацию адсорбата в инертном газе, определяют изотерму адсорбции (десорбции), а затем рассчитывают удельную поверхность методом БЭТ. Этот метод довольно прост и позволяет определять удельную поверхность в пределах от 0,01 до 2500 м²/г. В результате литературного обзора установлено, что определить удельную поверхность из изотерм адсорбции азота можно для микропор размером более 1 нм. Определение микропор менее 1 нм по азоту невозможно – это обусловлено сильными диффузионными затруднениями, вызванными силами отталкивания, возникающими в узких порах УМС. Для оценки углеродных молекулярно-ситовых сорбентов предпочтительно использовать адсорбцию диоксида углерода в области 273-303К.

По данным термодесорбметрии, используя в качестве сорбата азот, оценивали сорбционные свойства и поверхностные характеристики полученных экспериментальных образцов УМС, - распределение нанопор по размерам, площадь поверхности, объем микро- и мезопор.

Изучены сорбционно-кинетические свойства сорбентов, полученных активацией антрацита. Установлено, что сорбционная ёмкость адсорбентов увеличивается до обгара 36,6%. При обгаре около 10-15% получено УМС с довольно узким распределением микропор по размерам (0,65 и 0,8 нм): суммарная поверхность полученного адсорбента по сорбции водорода - SBET=408,4 м²/г, поверхность мезопор S_{me}=52,3 м²/г, объем микропор V_{mi}=0,154 см³/г (по методу БЭТ).

По данным газовой хроматографии определены удерживаемые объёмы и коэффициент разделения газов. Наибольшие удерживаемые объёмы характерны образцам с обгаром от 5,6 до 7 %. Наивысший коэффициент разделения водорода и монооксида углерода (Kr=22) достигнут в образце с обгаром около 12 % и размером фракции 0,1-0,3 мм.

По данным термодесорбметрии, при обгаре около 1/7 части макромолекул в элементарных текстурных фрагментах (10-15%), получены сорбенты с максимальными значениями площади поверхности и объёма микропор.

Пиролиз образцов углей (фракция 0,2-0,6 мм) проводили на дериватографе «Паулик - Паулик» в керамическом тигле с крышкой, в атмосфере воздуха. Скорость нагрева составляла 10°С/мин., навеска угля – 0,5-1 г. В результате анализа дериватограммы выяснили, что горение исходного угля с поверхности начинается при T=450°С, температурный максимум наблюдается при T_{макс.}=630°С. При увеличении температуры до 900°С, материал полностью сгорает. По сравнению с углями Донбасса, по данным дериватографических исследований, угли Горловского бассейна менее устойчивы в процессах термической и окислительной деструкции. Это связано с их повышенной пористостью, благодаря чему облегчается доступ окислителя внутрь частиц, а также (согласно данным ЭПР) с высоким значением концентрации парамагнитных центров – (2,0–2,2)·10²⁰ ПМЦ/г. При выгорании центральных молекулы аренов в элементарных текстурных фрагментах углеродных материалов нарушаются обменные взаимодействия π-электронов молекул элементарного текстурного фрагмента. Этот процесс сопровождается уменьшением концентрации парамагнитных центров от 1,5 до 3 раз в зависимости

от углеродного материала. Это свидетельствует о выгорании молекул аренов в элементарных текстурных фрагментах антрацитов и образовании на их месте щелевых пор соответствующего размера.

Перед анализом на ЭПР-спектрометре образцы предварительно восстанавливали в водороде (1 час продувки), масса образцов 0,002-0,008 мг. Спектры записаны при максимальной мощности СВЧ – (0 dB) в резонаторе спектрометра, после кондиционирования образца в аргоне в течение часа при 100 °С. В качестве стандарта по интенсивности использовали 3-ю или 4-ю линии спектра ионов марганца в Mn 2+ в решётке оксида магния MgO – при записи с минимальным уровнем интенсивности СВЧ излучения в резонаторе спектрометра. При записи с максимальным уровнем интенсивности СВЧ излучения в резонаторе спектрометра для этого использовали спектр ионов меди Cu²⁺ в монокристалле двуххлористой меди CuCl₂.

Концентрацию парамагнитных центров и g-фактор спектров исходного и активированного угля и полученных сорбентов оценивали из сравнения со спектром дифенилпикрилгидразина (ДФПГ). Коэффициент насыщения резонансных переходов неспаренных электронов определяли из соотношения интенсивности спектров, записанных при 30 и 0 dB ослабления мощности СВЧ излучения в резонаторе спектрометра.

Табл. 1. Характеристики сорбентов по данным ЭПР-спектроскопии (спектры записаны при максимальной мощности СВЧ – (0 dB) в резонаторе спектрометра, после кондиционирования образца в аргоне в течение часа при 100 °С).

Обгар, %	Ширина линии, ΔHpp, Гс	Ютн/г, x 10000	K насыщ.	g-фактор
0	0,97	112,3	0,541	2,0027
5	0,84	63,0	0,412	2,0032
15	0,87	57,45	0,272	2,0031
30	0,94	45,9	0,369	2,0032
45	0,91	34,1	0,280	2,0033
60	1,14	27,2	0,254	2,0033

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА БИОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КОРУНДА И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО КОЛЛАГЕНА

Волоскова Е.В., Полубояров В.А., Байкина Л.К., Горбунов Ф.К.

ИХТТМ СО РАН, Россия, 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

Целью данной работы было изучение возможности разработки методов получения биокерамических композитов на основе связующего низкомолекулярного коллагена и керамических частиц корунда; изучение их физико-механических свойств в зависимости от степени дисперсности керамических частиц, их концентрации.

Объекты исследования – образцы биокерамических композитов – готовили по следующей методике: растворяли низкомолекулярный коллаген в достаточном количестве воды при 40 °С, добавляли необходимое количество керамического наполнителя и доводили до гомогенного состояния. Образцы биокерамических композитов получали прессованием полимеркерамической смеси в цилиндрической пресс-форме на лабора-

тоном гидравлическом прессе. Давление прессования составило 32,5 МПа. Для изучения влияния концентрации керамических частиц на свойства биокерамических композитов варьировали их концентрацию (90...99 масс. %). В работе применяли корунд со средним размером частиц 5 и 0,5 мкм.

На рис. 1 представлены полученные зависимости прочности при сжатии ($\sigma_{сж}$) биокерамических образцов от содержания наполнителя (w).

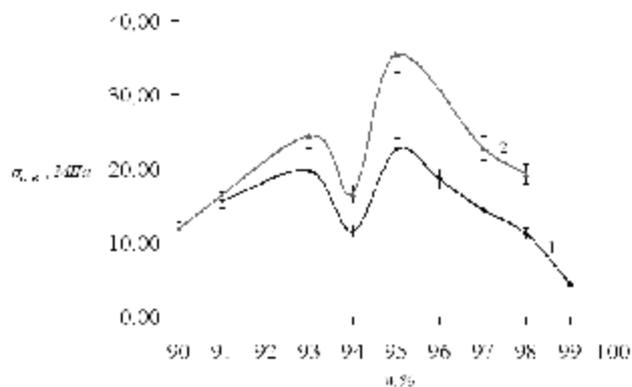


Рис. 1. Зависимости предела прочности при сжатии биокерамических композитов от степени наполнения корундом: 1 – d = 5 мкм; 2 – d = 0,5 мкм

Из рис. 1 видно, что уменьшение размера частиц приводит к увеличению прочности композитов. Также из рис. 1 видно, что имеется концентрационный оптимум (95 масс. %), отвечающий максимальной прочности биокерамических композитов.

Прочность биокерамических композитов зависит от прочности полимерной матрицы, сил взаимодействия между полимером и керамическими частицами, прочности керамических частиц [1].

При недостаточном количестве наполнителя (менее 95 масс. %) прочность биокерамических композитов в большей мере определяется прочностью полимерной матрицы из низкомолекулярного коллагена, который является достаточно хрупким веществом.

При оптимальном наполнении композитов керамическими частицами (95 масс. %) происходит равномерное распределение керамических частиц в полимерной матрице и образуются равномерно распределенные водородные связи между функциональными группами коллагена (пептидные группы, амино-, карбоксильные группы) и поверхностных ионных группировок корунда (катионы водорода, гидроксо-группы) [2]. Это подтверждается данными инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопией комбинационного рассеяния (КР), которые представлены на рис. 2.

На рис. 2 видно, что при постепенном наполнении полимера керамическими частицами происходит уменьшение интенсивностей пиков отвечающих за N-H-связи (~3000 и 1590 см⁻¹) вследствие образования водородных связей азота с поверхностными группировками наполнителя. Тоже касается C=O группы (~1650 см⁻¹) – интенсивность пика, отвечающего этой связи уменьшается при увеличении концентрации керамического наполнителя более 95 масс. %.

При концентрации наполнителя более 95 масс. % происходит уменьшение прочности биокерамических композитов вследствие того, что полимерной связки недостаточно для равномерного распределения между всеми частицами.

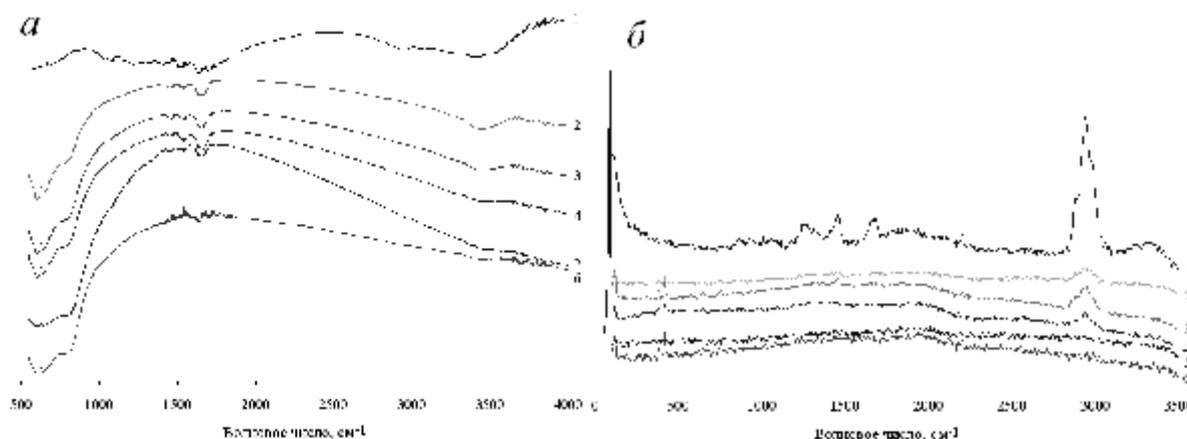


Рис. 2. Подпись к рисунку ИК спектры (а) и КР спектры (б) биокерамических композитов на основе низкомолекулярного коллагена и корунда (5 мкм): 1 – низкомолекулярный коллаген; концентрация наполнителя: 2 – 93%, 3 – 94%, 4 – 95%, 5 – 99%; 6 – корунд

Таким образом, в данной работе показано, что возможно получать биокерамические композиты на основе низкомолекулярного коллагена и керамических частиц при комнатной температуре. Установлено, что свойства биокерамических композитов зависят от размера вводимых керамических частиц. Композиты с концентрацией керамических частиц 95 масс. % со средним размером частиц 0,5 мкм обладают максимальной прочностью.

Литература

1. Ю.С. Липатов, Л.М. Сергеева, *Физическая химия наполненных полимеров* 1977, 304.
2. О.В. Андришкова, В.А. Полубояров, И.А. Паули, З.А. Коротаева, *Механохимия создания материалов с заданными свойствами* 2010, 352.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ОКСИДОРЕДУКТАЗНУЮ АКТИВНОСТЬ ЧЕРНОЗЕМА ТИПИЧНОГО

Косолапова Н.И.

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Курский государственный университет»
г. Курск, ул. Радищева, 33*

Наноразмерные материалы представляют собой принципиально новый фактор, воздействующий на окружающую среду и организм человека, детальное изучение которого необходимо для обеспечения безопасности создаваемых технологий производства, применения и утилизации наноматериалов и изделий, их содержащих. Авторы работы [1] В.Nowack и N.Mueller констатировали факт полного отсутствия экотоксикологических исследований влияния наиболее распространенных в настоящее время углеродных наноматериалов (УНМ) на почвенные системы, что делает невозможным

проведение моделирования миграции УНМ в окружающей среде, затрудняет оценку риска, связанного с их транспортом.

Известно, что некоторые показатели биологической активности при возникновении в почве стрессовой ситуации (например, при вступлении в контакт с чужеродными компонентами) изменяются раньше, чем другие почвенные характеристики, например, агрохимические. Ферментативная активность почвы является одним из таких показателей. По мнению некоторых авторов, исследование влияния загрязнителя на уровень оксидоредуктазной активности почвы является наиболее информативным, поскольку он лучше коррелирует с уровнями загрязнения и имеет меньшее варьирование показателей в пространстве и во времени по сравнению с другими биохимическими и микробиологическими [2].

Были проведены исследования влияния углеродного наноструктурного материала «Таунит» производства ООО "НаноТехЦентр (УНМ) на каталазную и аскорбинатоксидазную активность чернозема типичного. Материал «Таунит» представляет собой одномерные наномасштабные нитевидные образования поликристаллического графита в виде сыпучего порошка черного цвета. Гранулы УНМ микрометрических размеров имеют структуру спутанных пучков многостенных трубок.

Пробы почв для постановки лабораторного эксперимента были отобраны по ГОСТ 28168-89 в зоне, удаленной от г. Курска и других населенных пунктов более чем на 10 км.

Рассмотрение вопроса влияния УНМ на оксидоредуктазную активность почв имеет два аспекта. Прежде всего, это выявление зависимости уровня ферментативной активности от вносимых доз наноматериала, а так же выявление зависимости уровня ферментативной активности почвы от времени контакта ее с УНМ. С учетом данного обстоятельства, постановка лабораторного эксперимента осуществлялась в трехкратной повторности, как описано ниже.

Из объединенной пробы отбирали навески чернозема типичного в состоянии естественной влажности, вносили в них различные дозы материала «Таунит» так, чтобы содержание УНМ в каждом почвенном образце составляло 0; 0,1; 0,3; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 % соответственно, тщательно перемешивали. Приготовленные таким образом образцы помещали в промаркированные пластиковые контейнеры, которые закрывали пластиковыми крышками с большим количеством заранее пробитых отверстий небольшого диаметра (около 1 мм) и оставляли стоять на три месяца, периодически осуществляя полив почвенных образцов одинаковыми объемами дистиллированной воды. Выбор указанного диапазона вносимых доз УНМ обусловлен прогнозируемым уровнем содержания углеродных наночастиц в почве в условиях их максимального поступления из различных источников [1].

Отбор проб из каждого модельного образца для определения активности каталазы и аскорбинатоксидазы по наиболее широко применяемым для этих целей методикам [3], осуществляли через 4, 10, 24, 38, 60 и 90 дней после внесения УНМ.

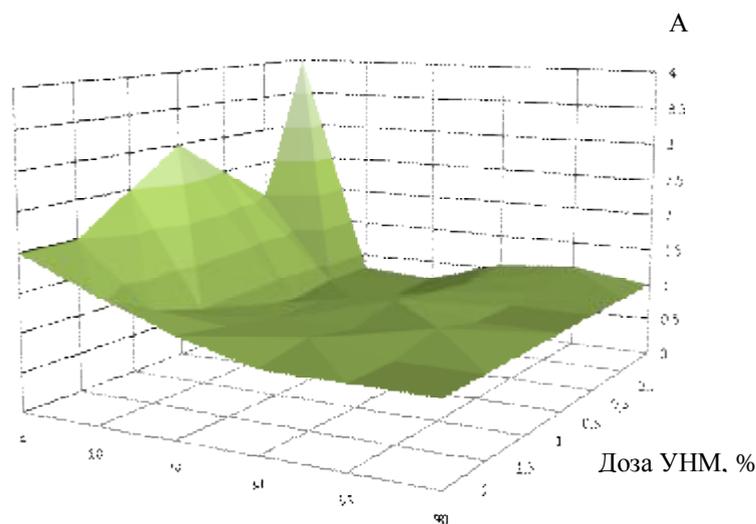
Анализ полученных результатов осуществляли по значениям параметра А, который определяли как отношение полученного значения ферментативной активности почв модельных образцов, загрязненных УНМ к значению ферментативной активности контрольного почвенного образца.

На рис. 1. в качестве примера представлена поверхность зависимости параметра А, рассчитанного по результатам исследования каталазной активности для модельных образцов чернозема типичного с разным содержанием УНМ от времени контакта.

В начальный момент времени (спустя 4 дня) наблюдается стимуляция работы оксидоредуктаз, при этом указанный эффект более выражен для каталазы (параметр А приближается к 3), в то время как для аскорбинатоксидазы параметр А колеблется в

пределах от 0,9 до 1,4. Следует отметить, что с ростом концентрации УНМ активность обеих оксидоредуктаз снижается. На 10-24 день наблюдается падение оксидоредуктазной активности с последующим восстановлением (спустя 60-90 дней) до уровня, зафиксированного в контрольном образце. При этом угнетение работы оксидоредуктаз более выражено в образцах с меньшим содержанием УНМ.

Анализируя результаты исследования можно предположить, что с течением времени (спустя 60-90 дней) происходит закрепление наноуглеродного материала в почвенном комплексе, что снимает проявление стимулирующих и угнетающих эффектов.



Время контакта, сутки

Рис. 1. Поверхность зависимости параметра $A_{\text{катализ}}$ для модельных образцов чернозема типичного с разным содержанием УНМ от времени контакта

Литература

1. N. Mueller, B. Nowack, *Environ Sci Technol* 2008, **42** (12), 4447.
2. Т.А. Девятова *Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация* 2005, **1**, 105.
3. Практикум по агрохимии. Учебное пособие / Под ред. академика РАСХН В.Г. Минеева. – М.: Изд-во МГУ, 2001, 323.

СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ДИОКСИДА ЦЕРИЯ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Буйновский А.С.^а, Обходская Е.В.^{а,б}, Сачков В.И.^б

^а Северский технологический институт НИЯУ МИФИ, г.Северск

^б Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, г.Томск

Одним из перспективных методов эффективного получения дисперсных порошков оксидов различных металлов является метод плазменного разложения их химических соединений [1]. Изучению данного метода в последние десятилетия уделяется большое внимание.

При проведении плазмохимического процесса не требуется применение химических реагентов для получения осадков, их отделения от маточников, исключаются трудоёмкие операции сушки, прокалики, вследствие чего резко сокращается количество технологических переделов, не требуется переработка сбросных растворов, их объем сводится к минимуму и не превышает объема исходных растворов [2]. Кроме того, сбросные растворы могут быть возвращены для подготовки исходных растворов. Преимуществом плазмохимических систем является высокая энергонапряженность теплового потока (температура плазменных теплоносителей достигает $\sim 10^4$ К, значения их энтальпии составляют $(4\div 8)\times 10^2$ кДж/моль), чем обеспечивается большая удельная производительность оборудования. Принципиальная схема плазмохимического процесса переработки растворов солей металлов до их оксидов представлена на рисунке 1.

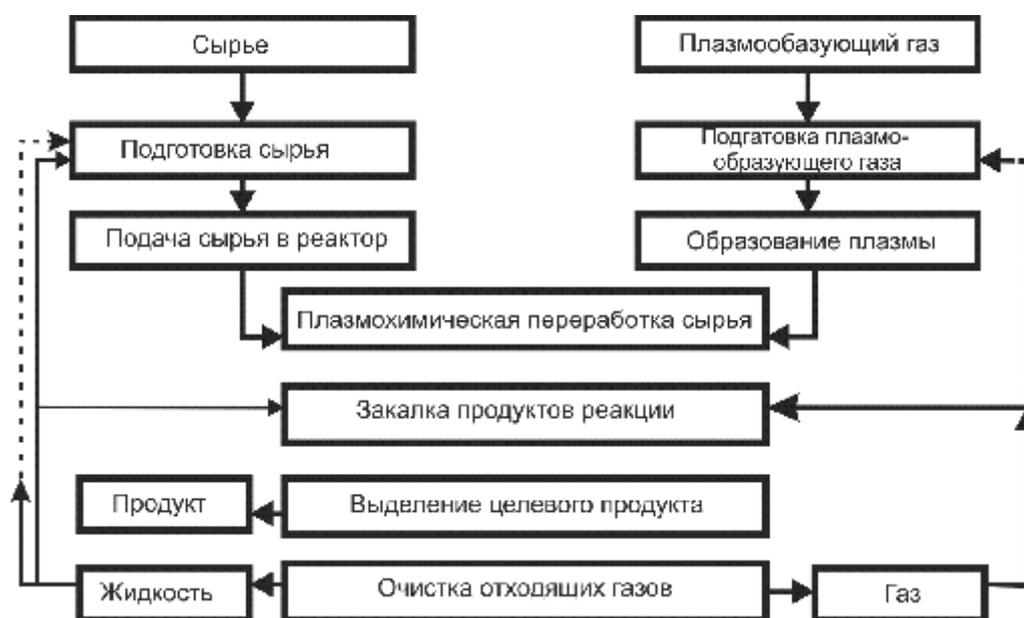


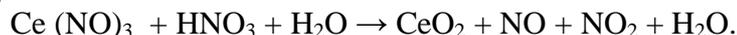
Рис. 1. Принципиальная схема плазмохимического процесса

Плазмохимический способ позволяет осуществить максимально быстрый переход обрабатываемого материала из жидкого состояния в твёрдое (10^{-3} – 10^{-1} секунды). Поэтому применение плазмохимической технологии для получения простых и сложных оксидов из растворов имеет ряд преимуществ перед традиционными технологиями получения этих материалов, в частности и для диоксида церия.

В основу плазмохимического метода получения диоксида церия положены следующие процессы:

- 1) процесс плазмотермической термодеструкции нитрата церия до диоксида в потоке плазмы, осуществляемый в рабочем пространстве плазмохимической установки;
- 2) процесс плазмотермической денитрации водных растворов нитрата церия, с последующей конверсией в порошок диоксида церия в потоке плазмы, осуществляемый в рабочем пространстве плазмохимической установки.

Денитрация идет по схеме:



Суть предлагаемого способа заключается в том, что:

- максимально насыщенный водный раствор нитрата церия, содержащий церий в соотношении, идентичном составу получаемого продукта, диспергируется форсункой и подается в реактор, где смешивается со струями плазмы, генерируемой плазмотроном. В реакторе в одну стадию протекают процессы дегидратации раствора, термического разложения соли, формирования кристаллической структуры продукта разложения и его конверсии в оксид. Закалка продуктов реакции осуществляется смешением их с воздухом. После закалки порошок оксида отделяется от газовой фазы в фильтре.

Полученный с применением низкотемпературной плазмы порошок диоксида церия представляет собой набор глобул размером 0,3–1 мкм как полых внутри, так и заполненных дисперсной фазой с размерами частиц ~ 30 Å, содержит в своей структуре кристаллическую и аморфную фазы. Основными морфологическими составляющими порошка являются поликристаллические сферы и их обломки – пленки, обладающие зеренной структурой и сферические монокристаллические образования.

Синтезированный плазмохимическим способом порошок диоксида церия отличается от полученных традиционными методами повышенной удельной поверхностью, что объясняется, высокой степенью диспергирования активных компонентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Разработка, восстановление и организация производства стратегических, дефицитных и импортозамещающих материалов и малотоннажной химии для вооружения, военной и специальной техники на 2009-2011 годы и на период до 2015 года» и «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

Литература

1. Полак Л.С., Овсянников А.А., Словецкий Д.И., Вурзель Ф.Б. Теоретическая и прикладная плазмохимия. – М.: Наука, 1975. – 304 с.
2. Крапивина С.А. Плазмохимические технологические процессы.- Л.: Химия, 1981.- 247 с.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКОПОРИСТОГО КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА ПОЛИКОМПОНЕНТНЫМ КРЕМНЕЗОЛЕМ

Солнышков И.В., Порозова С.Е.

*ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»,
кафедра «Порошковое материаловедение», ул. Профессора Поздеева, 6,
г. Пермь, 614013, Россия*

Кремнезем, в основном в виде аморфной его модификации, широко распространен в качестве носителя для катализаторов в различных химических процессах, в частности, при переработке углеводородного сырья. Обычно применяют гранулированные носители с нанесенными активными компонентами. Между тем, в некоторых случаях блочные системы были бы более предпочтительными. Основой таких систем может стать высокопористое проницаемое кварцевое стекло, полученное методом дублирования полимерной матрицы [1]. Пористость материала 80-90 %, размер пор варьируется от 0,3 до 3 мм. Поверхность легко доступных для газообразных компонентов перемычек, образованная в процессе спекания, практически беспористая около $5000 \text{ см}^2/\text{см}^3$ или $1 \text{ м}^2/\text{г}$.

Исследовали возможности увеличения удельной поверхности и нанесения активных компонентов путем модифицирования поликомпонентными кремнезолями на основе силиката натрия и тетраэтоксисилана. В приготовленные по известным методикам кремнезоли вводили дополнительно в соответствии с данными работ [2, 3] ионы Na^+ , Mn^{3+} , WO_4^{2+} в различных соотношениях. Обработке подвергали образцы высокопористого проницаемого кварцевого стекла и образцы-свидетели, полученные полусухим прессованием исходной шихты и спеченные в аналогичных условиях. Необходимость применения образцов-свидетелей обусловлена, в основном, трудностями в определении фазового состава и структуры слоев, образующихся на произвольно ориентированных в пространстве перемычках кварцевого стекла. В качестве предварительной обработки поверхностей применяли травление в водных растворах плавиковой кислоты. Обработанные образцы тщательно промывали дистиллированной водой, сушили и помещали в свежеприготовленные поликомпонентные кремнезоли на 10-60 мин. Далее удаляли избытки золя, сушили и проводили термообработку для образования прочно сцепленного с основой слоя диоксида кремния с примесями введенных в золь на стадии его приготовления ионов.

Изучение полученных покрытий проводили методами тепловой десорбции азота, рентгеноструктурного анализа, рамановской спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа. Изучены распределение добавок и структура покрытий. Показано, что наибольшее сцепление слоя с поверхностью и наибольшая величина удельной поверхности могут быть достигнуты при использовании золь на основе тетраэтоксисилана. Термообработка покрытий приводит к появлению различных кристаллических форм кремнезема.

Литература

1. С.Е. Порозова, *Огнеупоры и техн. керамика* 2002, **7-8**, 45.
2. А.Г. Аншиц, Е.Н. Воскресенская, *СОЖ* 1999, **9**, 38.
3. А.Г. Дедов, И.И. Моисеев, А.С. Локтев и др., *ДАН* 2008, 419, **5**, 646.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ АППЛИЦИДНЫХ ГЕЛЕВЫХ СИСТЕМ

*Сухарев Ю.И., Тарамина Е.В., Лебедева И.Ю., Апаликов В. О.
(apal-inna@yandex.ru)
ГОУ ВПО «Челябинский государственный университет»*

Аннотация: синтезированы мезофазоподобные неорганические обменники, обладающие достаточной специфичностью и высокой сорбционной емкостью. Для этого были изучены иониты на основе гидратированной пятиокиси ниобия (ГПН) и гидратированного оксида железа (ГОЖ), модифицированного различными мезофазообразователями и апплицированными различными материалами.

Из неорганических сорбентов широко применяют гидроксиды алюминия, циркония, марганца, железа, силикагель и другие. Многие гидратированные оксиды тяжелых металлов являются амфотерными и в зависимости от условий могут проявлять катионо- и анионообменные свойства. Амфотерные оксигидраты переходных металлов часто интерпретируются как неорганические полимерные соединения. Они более разнообразны по составу и свойствам, чем кристаллические сорбенты и могут образовывать мезофазоподобные гелевые фазы. Это обуславливает большое различие свойств аморфных оксигидратов.

В данной работе были изучены слабые апплицидные воздействия на начальных этапах формообразования геля, что позволяет сформировать более полное представление о механизме формообразования оксигидратов тяжелых металлов. Целью работы является создание мезофазоподобных неорганических обменников, обладающих достаточной специфичностью и высокой сорбционной емкостью. Для этого были изучены иониты на основе гидратированного оксида железа (ГОЖ), модифицированного различными мезофазообразователями и апплицированного различными материалами.

Были изучены гели ГОЖ, апплицированные нитрилотриметилфосфоновой кислотой (НТФ), способный устойчиво без растворения сорбировать как катионы, так и анионы в кислой (рН 3,5...5,5) среде. Обнаружен эффект постепенного уменьшения высокой сорбционной способности гранулированных модифицированных гелей ГОЖ во времени. Установлено положительное влияние апплицирования бихромат-ионами гелей ГОЖ, содержащих НТФ, на анионообменные (сорбционная емкость) параметры последних.

В работе разработаны методики направленного синтеза оксигидратов железа, имеющих широкое применение в промышленности при очистке природных и сточных вод от ионов тяжелых металлов (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+}) и получении высокочистых образцов. Аппликационным методом удалось синтезировать жидкокристаллические гели, ранее не известные. Предложен способ модифицирования сорбентов с целью увеличения их сорбционной емкости. Четкое понимание процессов формирования структурирующих элементов оксигидратных гелей железа в неравновесных условиях позволяет надеяться на получение сорбентов на основе оксигидратных гелей с заданными сорбционными характеристиками.

Для изучения апплицидных воздействий на начальных этапах формообразования геля был использован принципиально новый метод исследования оксигидратных систем, основанный на синхронизации сил вязкого трения между макромолекулами.

В качестве потенциального сырья для синтеза сорбентов можно рассматривать железосодержащие шламы различных предприятий Челябинска. Обезвоженные шламы очистных сооружений наиболее предпочтительны. Железо содержится в них в виде гидратированных оксидов. Однако для использования этого источника сырья при производстве сорбентов потребуется предварительное удаление балластных составляющих – CaO , Al_2O_3 , SiO_2 . Пыли и газы газоочистных станций содержат железо, главным обра-

зом в виде обезвоженных соединений Fe_2O_3 , FeO , Fe_3O_4 , которые при прямом применении в синтезе сорбентов наименее пригодны. Очевидно, необходима стадия перевода их в растворимые соли железа (III). Наиболее перспективным сырьем для синтеза сорбентов являются высококонцентрированные железосодержащие растворы станции нейтронизации листопрокатного цеха ЧМК.

Таким образом, апплицидные сорбенты могут быть рекомендованы к использованию в качестве загрузок для фильтров очистки сточных вод от ионов металлов.

Список литературы

1. Сухарев Ю.И., Крупнова Т.Г., Апаликова И.Ю., Бережная Ю.В., Лазаренко И.С. Влияние магнитного поля на сорбционные и реологические свойства оксигидратных гелей железа // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2005. № 2. (в печати)

2. Ю.И. Сухарев, Юдина Е.П., Крупнова Т.Г., Платонова Г.В. Влияние магнитного поля на процессы структурообразования в гелях оксигидрата иттрия // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2003. № 3. С.76-84.

3. Сухарев Ю.И., Юдина Е.П., Сухарева И.Ю. Влияние электрических и магнитных полей на оптические свойства гелей оксигидрата иттрия // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2002. № 4. С. 109-113

4. Сухарев Ю.И. Синтез и применение специфических оксигидратных сорбентов. М.: Энергоатомиздат, 1987. 120 с.

5. Уэндланд У.У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. С. 194.

6. Сухарев Ю.И., Юдина Е.П., Лукьянчикова О.Б. Бифуркация удвоения периода пейсмейкеров в гелевых оксигидратных системах // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2004. № 2. С. 128-132.

7. Сухарев Ю.И., Кострюкова А.М., Марков Б.А. Экспериментальные фазовые диаграммы токовых характеристик гелевых систем оксигидрата циркония// Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2005. № 2. (в печати).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СОРБЦИОННЫХ КОЛЛОИДНЫХ ОКСИГИДРАТНЫХ СИСТЕМ

*Сухарев Ю.И., Тарамина Е.В., Казак В.М., Лебедева И.Ю., Апаликов В.О.
(apal-inna@yandex.ru)*

ГОУВПО «Челябинский государственный университет»

Аннотация: Исследование реологии оксигидратов в рамках нелинейной динамики показало, что данные системы эволюционируют во времени, что позволяет сформировать более полное представление о механизме формообразования оксигидратов тяжелых металлов.

Оксигидраты тяжелых металлов – перспективные неорганические сорбенты, широко используемые при очистке загрязненных водных систем. Исследование реологии оксигидратов в рамках нелинейной динамики показало, что данные системы эволюционируют во времени. А сам реологический метод можно использовать как фазовый цифровой микроскоп для наблюдения структуры оксигидрата. Подобных исследовательских подходов в мировой практике коллоидных исследований нет.

Установлено, что периодическое изменение динамической вязкости оксигидратных систем d-, f- элементов является следствием наличия в геле шумовых силовых ко-

лебаний, обусловленных последовательным ростом полимерных нанофрагментов геля и их деструкцией, конформерными переходами гелевых фрагментов, структуризацией и реструктуризацией системы. Также на реологию гелей влияет скольжение дисперсной фазы и дисперсионной среды относительно друг друга и взаимодействие молекулярно-кластерных потоков со стенкой вращающегося коаксиального цилиндра.

Коллоидная гелевая система оксигидратов тяжелых металлов является динамической стохастической пульсирующей системой во времени. Такая динамическая система (ДС) будет эволюционировать по закону: $\frac{dx_i}{dt} = \mathbf{F}_i$, $i = 1, 2, \dots, N$, где x_i – геометрическое представление состояния ДС (фазовая точка) в N -мерном пространстве. Фазовое пространство геля будет представлять собой аттрактор – притягивающее предельное множество, к которому стремятся со временем все траектории данной ДС.

Наблюдение изменения вязкостных характеристик коллоидных гелевых систем осуществлялось на оксигидрате циркония и геле кремниевой кислоты с помощью прибора Реотест-2. Это способ является принудительным наблюдением за ионно-молекулярными потоками при разрушении ДЭС макромолекулярных конформеров оксигидратных систем (точнее при их сдвиге) в процессе течения геля. Т.о. мы получили систему с квазипериодическим воздействием, иррациональным числом вращения, не зависящими от внутренних шумовых параметров системы. Для таких систем в области синхронизации собственных колебаний типичен режим так называемого странного нехаотического аттрактора (СНА).

Нами были реконструированы ДС путем восстановления модельной системы по экспериментальному одномерному временному ряду методом временной задержки с использованием теоремы Такенса. Временные задержки были выбраны экспериментально в соответствии с программой Fractan (программа для вычисления корреляционной размерности, энтропии и показателя Херста). Полученные нами отображения СНА для первого возвращения имеют вид плоскостей, то есть сами аттракторные потоки представляют собой трехмерные торы. На основе стохастических шумовых периодических колебаний мы также впервые получили фазовый цифровой молекулярно-силовой микроскоп, т.е. рассчитанные нами аттракторы представляют не что иное, как фазовое кластерное отображение наноразмерных макромолекул в полимеризующейся среде в случае оксигидрата циркония и отображения в виде “рентгеновских рефлексов” коллоидной структуры геля кремниевой кислоты. Механизм рентгеновских рефлексов объясняется тем, что на гелевой поверхности образуются ионизированные силанольные группы $\equiv\text{Si-OH}$ и поверхностные полисиликатные анионы SiO^- , то есть поверхность сольватируется.

Принципиально новый метод исследования сорбционных оксигидратных систем, основанный на измерении мгновенной динамической вязкости, является очередным доказательством пульсационно-периодического характера существования этих систем и, следовательно, периодичности их сорбционных свойств. А значит, открываются новые возможности, требующие дальнейшего изучения, в использовании оксигидратов тяжелых металлов в качестве перспективных неорганических сорбентов.

Литература:

1. Сухарев Ю.И., Матвейчук Ю.В., Курчейко С.В. Эффект периодической диффузионной проводимости в геле кремниевой кислоты// Изв. Челяб. науч. центра УрО РАН. – 1999. – №2. – С.70-76
2. Анищенко В.С. Знакомство с нелинейной динамикой. Ижевск, 1992. 143 с.
3. Sukharev Yu.I., Potemkin V.A., Markov B.A. // Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2001. – V. 194. – P. 75-84

ПРИРОДА САМОПРОИЗВОЛЬНЫХ ТОКОВЫХ ВЫПЛЕСКОВ И ИЗМЕНЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ КОЛЛОИДНЫХ КОГЕРЕНТНЫХ ОКСИГИДРАТНЫХ СИСТЕМ.

Сухарев Ю.И., Апаликова И.Ю., Тарамина Е.В., Лебедева И.Ю.

ГОУВПО «Челябинский государственный университет» apal-inna@yandex.ru

Предполагаемая работа опережает зарубежные разработки в данном направлении, а по многим позициям не имеет мировых аналогов, что следует из анализа литературы и обсуждений на научных конференциях и семинарах Уральского отделения РАН.

1. Нами впервые показано, что процессы мезофазообразования и структурирования гелей оксигидратов некоторых тяжелых металлов являются следствием неравновесных автоволновых процессов деструкции-полимеризации оксигидратной матрицы. Данная неравновесность является источником упорядоченности и самоорганизации системы

2. Разработанные нами методы исследования позволили сделать вывод о том, что для гелей оксигидрата иттрия характерен как очевидный лиотропный мезоморфизм, так и впервые нами обнаруженный термотропный мезоморфизм. Впервые показано, что в геле оксигидрата иттрия формируются различные типы жидкокристаллических структур, в частности хиральные смектические, холестерические. Это обуславливает возможность наблюдения для гелей оксигидрата иттрия эффектов, характерных для классических органических жидких кристаллов.

3. Для гелевых оксигидратных систем обнаружена аномалия вязкости, характерная для жидкокристаллических полимеров, которая наглядно прослеживается на кривых зависимости вязкости от скорости сдвига, полученных при последовательной съемке в процессе длительного выдерживания геля в рабочем узле вискозиметра.

4. Теоретические разработки показали, что гель воспроизводится во времени в соответствии с уравнениями, заданными оператором Лизеганга. В структурах, образованных кольцами Лизеганга, диполи молекул геля располагаются в общем случае не хаотично, а определенным образом, упорядоченно. Из-за постоянно чередующихся между собой процессов распада-формирования полимерного звена, пространственная форма одной и той же структуры может несколько измениться, а, следовательно, меняется и взаимное расположение диполей. В рабочем узле вискозиметра под действием сдвиговых деформаций может возникнуть эффект резонанса.

5. Обнаружено и дано теоретическое объяснение самопроизвольного возникновения электрического тока в гелевых системах оксигидратов при определенных условиях эксперимента. В силу флуктуации зарядов и дрейфа частиц геля и заряженных частиц между электродами возникает разность потенциалов, т. е. ЭДС будет поддерживать постоянное напряжение. Образующееся поле воздействует на гель.

6. Проанализированы изменения амплитуды и периода (частоты) выбросов тока в зависимости от времени для образца оксигидрата иттрия и циркония. Полученные данные подтверждают универсальные законы перехода к хаотическому состоянию (открытые Фейгенбаумом) гелевых систем, при удвоении периода “выброса” ионов в гелевых системах, проявляющихся как периодический всплеск электротока.

При выполнении исследований нами разработаны следующие новые методы:

1. Метод регистрации электрического тока, возникающий в гелевых оксигидратных системах при условии короткозамкнутости электродов.

2. Метод регистрации мгновенной вязкости, возникающий в гелевых оксигидратных системах при условии вращательного движения коосцилярных цилиндров.

Литература:

1. Sukharev Yu.I. Nonlinearity of Cooloid Systems: Oxyhydrate Systems // Trans Tech Publications Ltd Laubisrutistr .24 Switzerland -2009г

2. Sukharev Yu.I. Wave oscillations in coolloid oxyhydrates // Trans Tech Publications Ltd Laubisrutistr .24 Switzerland -2011г

3. Сухарев Ю.И. , Крупнова Т.Г. Изучение влияния магнитного поля на термодинамически неравновесные системы оксигидратных гелей // XVI Международная конференция по химической термодинамике в России (RCST 2007) Суздаль, Июль 1-6, 2007 Тезисы Т. II С. 356

4. Сухарев Ю.И., Крупнова Т.Г., Кострюкова А.М Исследование возникновения тока самоорганизации в гелях оксигидрата циркония и воздействия на них магнитного поля // «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (ФХП-10): доклады X Международной конференции, 10-12 октября 2007 года: в 2 т. / ГОУ ВПО «КемГУ». – Т.1 Кемерово: Кузбассвузиздат, 2007 – С. 283 – 286.

5. Сухарев Ю.И., Лебедева И.Ю., Носов К.В. Пульсационно-колебательная природа ионного движения в оксигидратных гелях // Всероссийская научно-техническая конференция "Проблемы радиохимии и химической технологии в атомной промышленности": сборник материалов. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. Ч-1.2008.163с.

Аналитическая химия и физико-химические методы исследования



ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ ТЕСТОВ: TETRAHYMENA PYRIFORMIS, SCENEDESMUS QUADRICAUDA И CRICETULUS GRISEUS (CHINESE HAMSTER) В МОНИТОРИНГЕ СОСТОЯНИЯ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

^a Андрияшина Т.В., ^b Пятенко В.С.

^a Казанский государственный технологический университет, г. Казань

^b ФГБУ Медицинский радиологический научный центр Минздравсоцразвития РФ, г. Обнинск

Запасы воды на Земле год от года сокращаются [1]. Питьевая вода необходима людям, растениям и всем живым организмам для доставки питательных веществ. Она является эффективной средой, способной растворять токсичные и загрязняющие вещества. Пестициды, поверхностно-активные вещества из бытовых стоков, выхлопы автомобилей, стоки примышленных производств, и другие загрязняющие вещества попадают в водные объекты, накапливаются, и способны переноситься по путям питания. Химическое взаимодействие органических загрязнителей с металлами приводит к увеличению токсичности [2].

Особенно высокую нагрузку несут объекты окружающей среды в регионах, подвергшихся радиоактивному загрязнению в результате аварии на Чернобыльской АЭС. Можно ожидать, что радионуклиды помимо естественного распада, включились в некое динамическое равновесие донных отложений и растворённых форм [1]. Очевидно, что присутствие остаточных количеств радионуклидов в водных объектах окружающей среды, обуславливает токсичность и генотоксичность этих объектов при пользовании населением. В связи с этим, вызывает интерес состояние водных объектов на территории, подвергшейся выпадению радиоактивных осадков 25 лет назад [3].

В качестве объектов мониторинга состояния водных объектов на территории Орловской области были выбраны две реки: Неруч и Оптуха; четыре пруда и одна скважина для подземного забора воды. Места отбора проб и данные о содержании радионуклидов и уровне γ -излучения [4] приведены в таблице 1.

Таблица 1. Места отбора проб, токсикологическое состояние и суммарное содержание радионуклидов ([4])

№ пр об	Населенный пункт/ район	Дата май 2010 год, место отбора пробы	инфузории <i>Tetrahymena pyriformis</i>	водоросли <i>Scenedesmus quadricauda</i>	Суммарная активность γ -излучения $\Sigma (A \pm P)$, Бк/кг
1.	с. Куракино Свердловский	14 река Оптуха	нетоксично	нетоксично	55,0 \pm 14,0
2.	с. Дросково Покровский	12 Новосилковский пруд	нетоксично	токсично	59,0 \pm 12,5
3.	с. Коровник Залегощенский	12 пруд	нетоксично	токсично	376,0 \pm 85,0
4.	с. Домнино Свердловский	13 пруд	нетоксично	токсично	356,0 \pm 73,0
5	с. Репнино Болховский	15 пруд	нетоксично	нетоксично	190,0 \pm 32,0
6.	с. Кр. Слободка Глазуновский	13 река Неруч	нетоксично	нетоксично	66,0 \pm 18,0
7	с. Красная Слободка	14 скважина	нетоксично	токсично	63,0 \pm 14,0

Из таблицы 1 следует, что ни одна из проб не проявила острой токсичности на тесте *Tetrahymena pyriformis*. На тест-объекте зелёные протококковые водоросли *Scenedesmus quadricauda*, - пробы воды из рек Неруч, Оптуха и из пруда в селе Репнино незначительно отличаются от контроля, и являются нетоксичными. Пробы из прудов в с. Дросково, Коровник, Домнино, и из скважины в с. Кр. Слободка, по степени изменения уровня флуоресценции клеток водорослей, в два и более раз превосходят показания в контрольном образце. Эти пробы следует считать токсичными.

Для определения генотоксичности проб воды использовали перевиваемые клетки китайского хомячка линии СНО-К1 [3,5].

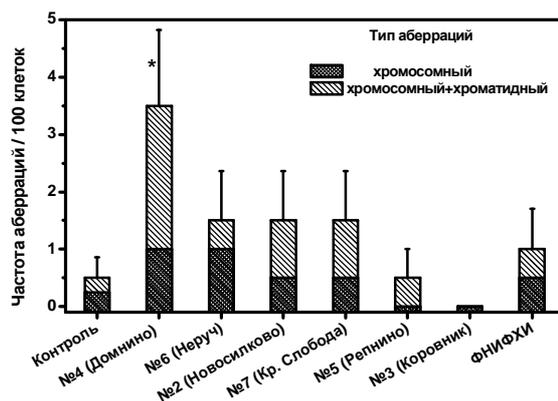


Рис. 1. Частота aberrаций хромосом в клетках китайского хомячка линии СНО-К1 при воздействии тестируемых проб воды из различных водоемов Орловской обл., взятых 15.05.2010 г и питьевой воды г. Обнинска Калужской обл. (09.06.2010 г)

Частоты aberrаций хромосом, обнаруженные в клетках китайского хомячка линии СНО-К1 при воздействии тестируемых проб воды показаны на рис. 2 и расположены по мере их убывания. Пробы воды Домнино оказали существенное мутагенное действие, повысив число aberrантных клеток в 7 раз. Отличия обусловлены повышенным уровнем aberrаций хроматидного типа, т.е обусловлены в большей степени влиянием мутагенов химической природы. Пробы воды Дросково, Кр. Слобода - река Неруч и Кр. Слобода – скважина, – индуцировали такую величину общей частоты aberrаций (сумма хромосомных и хроматидных aberrаций), которая втрое превышает контрольный уровень, оставаясь при этом ниже статистически значимого предела.

Анализа проб водных объектов окружающей среды с помощью биологических тестов позволили выделить пробу с существенно неблагоприятными свойствами - проба воды из пруда у с. Домнино. Соотношение типов хромосомных aberrаций указывает на возможность наличия факторов не только химической, но и радиационной природы.

Литература

1. Скурлатов Ю.И., Дука Г.Г., Мизити А. *Введение в экологическую химию*. М.: Высш. шк. 1994. 359с.
2. Саратовских Е.А., Козлова Н.Б., Папин В.Г., Штамм Е.В. *Прикладная биохимия и микробиология*, 2006, **42**, №1, 44.
3. *Научно-методические и законодательные основы обеспечения генетической безопасности факторов и объектов окружающей и производственной среды в целях сохранения здоровья человека* /Материалы объединенного Пленума Научных советов Минздравсоцразвития РФ и РАМН по экологии человека и гигиене окружающей среды и по медико-экологическим проблемам здоровья работающих 15-16 декабря 2010 г., ред. Ю.А. Рахманин, Н.Ф. Измеров //Москва. 2010. 192с.

4. Андрияшина Т.В., Саратовских Е.А., Мартынова В.Ф., Казьмин В.М., Колесникова А.М., Домашнев И.А., Чижова М.А. *Радиобиология. Радиоэкология* - в печати.
5. Бочков Н. П. *Цитология и генетика* 1977, **XI**, №3, 195.

МЕХАНОАКТИВАЦИЯ ПОРОШКОВ ЦЕОЛИТА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОРБЦИИ РАЗЛИВОВ НЕФТИ НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДЫ

Л.Ю. Атюцкая, А.Г. Бебия

Liliya_atyuckaya@mail.ru

Югорский государственный университет

В настоящее время на территории Ханты-Мансийского автономного округа (Югры) ведется активная разработка и освоение крупнейших российских месторождений углеводородов. Обеспечение экологической безопасности в процессе добычи нефти является обязательным требованием, предъявляемым к таким работам. Разливы нефти приводят к необратимым последствиям и могут вызвать экологическую катастрофу. В связи с этим актуальным становится создание эффективных средств борьбы с последствиями таких техногенных катастроф, особенно из местных минеральных ископаемых.

Одним из методов борьбы с загрязнениями, вызванными разливами углеводородов в водоемах, является локализация нефтяного или масляного пятна с помощью специальных заграждений, с последующей его обработкой специальными составами и механическое удаление. Если в результате разлива загрязнена почва, то загрязненный слой удаляют механически с использованием специальной техники. Повысить эффективность борьбы с загрязнением позволяет использование специальных материалов, проявляющих высокую адсорбирующую способность в отношении углеводородов.

Количество сорбируемого вещества возрастает по мере увеличения адсорбирующей поверхности. Поэтому для достижения большого адсорбционного эффекта необходимо иметь максимально большую поверхность адсорбента, а так же имеющим сильную пористую, губчатую структуру, или веществам, находящимся в состоянии тонкого измельчения (высокодисперсным).

В качестве объекта исследования был взят клиноптилолит, являющийся разновидностью цеолита, природного наноструктурного материала типа «молекулярное сито». Предметом же исследования стало изучение способности клиноптилолита к сорбции углеводородов (нефти).

Выделенные объект и предмет исследования определили цель работы: выявить закономерности между временем механоактивации цеолита и его сорбционными свойствами по отношению к углеводородам.

Цеолит – это общее название для обширного класса материалов, являющихся водными алюмосиликатами щелочей или щелочных земель.

Как полезное ископаемое цеолит имеет необычайно широкую сферу использования в промышленности и сельском хозяйстве. По классификации, основанной на топологии структурного каркаса, цеолиты разделены на семь групп. Фактический интерес представляет клиноптилолит, принадлежащий к седьмой группе.

В наших эксперимента использовалась разновидность цеолита, добытого из породы промышленной толщии Люльинского месторождения Приполярного Урала (п. Саранпауль, Березовского района Ханты – Мансийского автономного округа – Югры). Химическая формула - $(Na, K, Ca)_5 Al_6 Si_{30} O_{72} \cdot 18H_2O$.

Мы предполагали, что с увеличением времени механоактивации будет наблюдаться рост удельной поверхности частиц в порошке цеолита и, следовательно, повышение его сорбционной способности. Данное предположение составило гипотезу исследования. С целью проверки выдвинутой гипотезы, нами была выполнена экспериментальная часть исследования: изготовление образцов цеолита, измерение удельной поверхности и гравиметрической плотности, полученных образцов, количественная оценка сорбционной способности образцов механоактивированного цеолита.

Образцы порошков получали в реакторе наномельницы АГО–3, с энергонапряженностью 1000 Вт/г, по методике удвоения времени механоактивации от 20 до 1280 секунд. Таким образом, было изготовлено семь навесок цеолита. В дальнейшем полученные образцы, подвергались сушке в вакуумном сушильном шкафу в течение пяти часов при температуре 250° С. Измерение удельной поверхности частиц проводили по методу Кармана-Козени, с помощью прибора ПСХ – 11.

В завершающей стадии исследования был проведен эксперимент, который показал, что одна тонна механоактивированного цеолита способна сорбировать до 6 тонн нефти, что в три раза превышает сорбционную способность исходного порошка. Экспериментально исследовано изменение удельной поверхности частиц цеолита в зависимости от времени механоактивации. Установлено, что с ростом времени механоактивации величина удельной поверхности частиц быстро растет, а затем, после достижения максимума в 2700 см²/г при времени активации 160 с, начинает уменьшаться. Объяснить снижение величины удельной поверхности частиц можно, если считать, что одновременно с измельчением частиц происходит обратный процесс – их агломерация. Вероятно, агломерация частиц является следствием стремления к уменьшению свободной поверхностной энергии. Таким образом, механоактивация частиц цеолита сопровождается двумя конкурирующими процессами. Баланс этих процессов приводит к существованию оптимального времени механоактивации цеолита 160 с, после которого дальнейшее механическое воздействие не приводит к росту свободной поверхности частиц вследствие их агломерации.

Литература

1. Лурье К.М. Техногенные последствия выбросов химического производства. – М.: Мир, 2001. – 217 с.
2. Астапова, Е.С. Морфология и электрофизические свойства поликристаллов Ga- и In-ВК-цеолитов / Е.С. Астапова, В.И. Радомская, О.А. Агапьятова, Л.Л. Коробицына, С.В. Ланкин, В.Г. Моисеенко // ДАН. -2007. Том 417, № 4.- С.1-5.
3. Banerjee R., Phan A., Bo Wang, Knobler C., Hiroyasu Furukawa, O’Keeffe M., Omar M. Yaghi. High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO₂ Capture. Science 15 February 2008: v.319, no. 5865, p. 939 -943.
4. Цеолиты или молекулярные сита, 2008. – Режим доступа: <http://silikagel.ru/tseolit.htm>.

СОЧЕТАНИЕ МЕТОДОВ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО И ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЙ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АРИЛ- И ГЕТАРИЛФОРМАЗАНОВ С ИОНАМИ ЛАНТАНА

Двоскин Е.А., Морозов И.Ю., Первова И.Г., Маслакова Т.И.

*Уральский государственный лесотехнический университет,
г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт 37
kardinaltremi@rambler.ru*

Поиск эффективного сочетания различных физико-химических методов для детального изучения и установления параметров процесса комплексообразования органических лигандов-формазанов с металлами в растворе до сих пор является актуальной задачей.

В процессе комплексообразования формазанов (за счет наличия хромофорной азогидразонной группировки) с редкоземельными элементами (РЗЭ), как правило, протекает хромогенная реакция. Вследствие этого метод спектрофотометрического титрования (СФМТ) позволяет быстро и с высокой воспроизводимостью изучать процесс комплексообразования, делать выводы о составе комплекса и т.д. В то же время метод потенциометрического титрования позволяет установить механизм комплексообразования, например, характер ионизации исходного лиганда-формазана.

С использованием данных методов в работе было проведено изучение комплексообразования арил- и гетарилформазанов (табл.1) при взаимодействии с ацетатом и хлоридом лантана.

Таблица 1 – Характеристики арил- и гетарилформазанов

№	R ₁	R ₂	λ_{max} комплекса с La(III), нм	pK _{анн}	pK _{аон}
I	COCH ₃	4-NO ₂	618	6,69	9,30
II	CN	5-NO ₂	588	6,79	8,13
III	CH(CH ₃) ₂	5-NO ₂	670	6,7	8,6
IV	C ₂ H ₅	ОН	–	6,55	8,95

Показано, что комплексообразованию способствует присутствие в составе арильного заместителя формазана электроакцепторной нитрогруппы (рис. 1).

Установлена определённая корреляция между картиной СФМТ и изменениями pH раствора формазана при добавлении соответствующей соли лантана (рис.2 и 3). Так, при взаимодействии ацетата лантана с формазанами I-III регистрируется полоса поглощения комплексного соединения лантана ($\lambda_{\text{max}}=588 - 670$ нм) при pH = 6,7 – 6,9 (рис. 2а и 3а). Однако при использовании хлорида лантана (III) не наблюдается полосы поглощения внутрикомплексного соединения на фоне постепенного уменьшения pH раствора. При добавлении к раствору некоторого количества 0,01 н КОН происходит резкое

изменение в спектре, следовательно, достигаются оптимальные условия комплексообразования (рис. 2б и 3б).

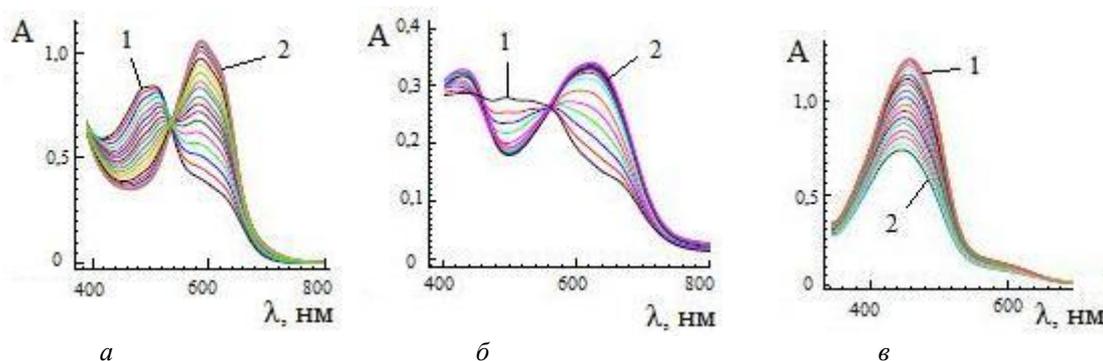


Рис. 1. Электронные спектры формазанов I(а), II(б), IV(в) в этаноле при титровании водным раствором ацетата лантана(III). $C_{\text{формаз}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{La(III)}} = 10^{-3}$ моль/л, λ – длина волны (нм); А – оптическая плотность. 1 – формазан, 2 – спектр поглощения при добавлении эквимольярного водного раствора ацетата лантана (III)

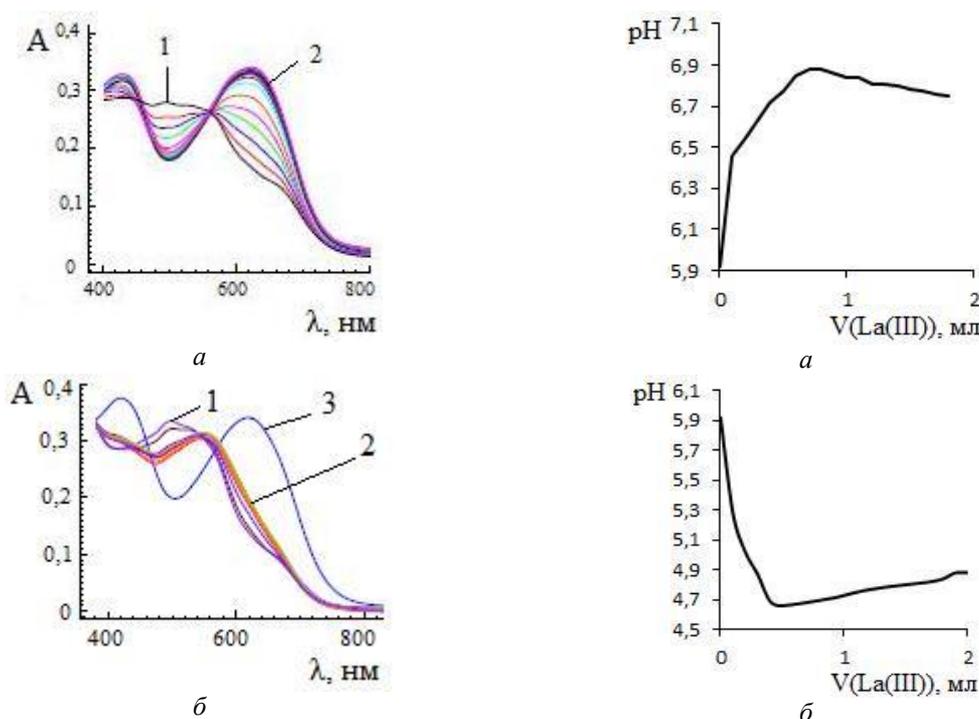


Рис. 2. Электронные спектры при титровании формазана I солями лантана: а – ацетатом лантана (III), б – хлоридом лантана (III): 1 – формазан, 2 – спектр поглощения при добавлении хлорида лантана (III), 3 – при добавлении 0,01 н КОН

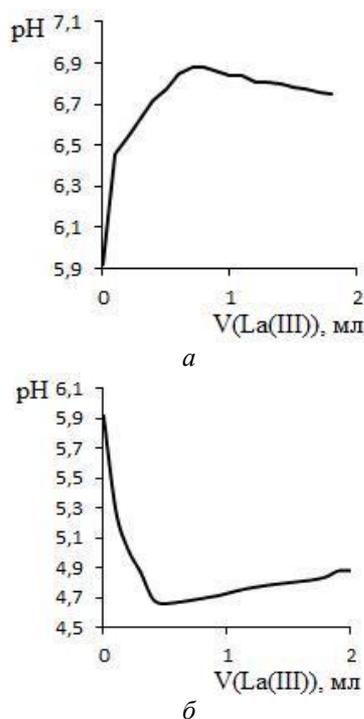


Рис. 3. Кривые зависимости $\text{pH} = f(V)$: а – титрование этанольного раствора формазана II водным раствором ацетата лантана, б – титрование этанольного раствора формазана II водным раствором хлорида лантана

Известно [1], что формазаны являются многоосновными кислотами и ступенчато диссоциирует с увеличением pH. Сочетанием СФМТ и потенциометрического метода по методике [2] нами установлено, что при ионизации формазанов на первой ступени образуется моноанион (HR^-) по NH-группе, на второй ступени – дианион (R^{2-}) по OH-группе.

Таким образом, за счет депротонизации формазана может происходить образование металлокомплекса лантана со смешанным азот-кислородсодержащим координаци-

онным узлом. Наиболее полная реализация комплексообразующей способности формазанов достигается при $\text{pH} > 6$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 11-03-00181 а.

Литература

1. Химия формазанов. Б.И. Бузыкин, Г.Н. Липунова, Л.П. Сысоева. М.: Наука, 1992, 376 с.
2. Ермакова М.И., Шихова И.А. Сб. статей. Свердловск. 1974, С.3 – 17.

ПОСТРОЕНИЕ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ДЛЯ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ МОДЕЛИ ДИМЕРОВ НА СТУПЕНЧАТОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Евсеева С.И.^а, Мышлявцев А.В.^{а,б}

^а Омский Государственный Технический Университет
^б Институт проблем переработки углеводов СО РАН
^а *evseevasve@rambler.ru*

Адсорбция димеров в рамках простейшей модели ступенчатой поверхности была рассмотрена нами ранее [2]. Также было проведено исследование основного состояния димероподобных молекул, определены возникающие упорядоченные структуры, построены изотермы и фазовые диаграммы для модели с шириной террасы $L=2$ [1]. Здесь мы рассматриваем модели с различной шириной террас, определяем влияние этой ширины на возникающие структуры, выявляем зависимость изменения фазовых диаграмм и изотерм от ширины террас. Ещё раз кратко опишем используемую модель: димер может занять один или два участка на поверхности. Учитывая собственный размер молекул, мы вводим бесконечно сильное отталкивание между соседними частицами. Адсорбированный димер не может быть расположен на двух различных террасах одновременно. Модель ступенчатой поверхности показана на Рис. 1.

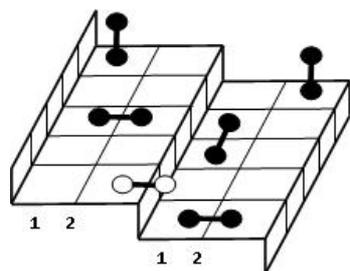


Рис. 1. Модель ($L=2$).

Димер с белыми кругами иллюстрирует невозможное положение. Мы предполагаем, что адсорбционные участки, принадлежащие каждому первому ряду, имеют потенциал с глубиной Δ_1 на один адсорбированный атом. Мы также учитываем различие между теплотой адсорбции при параллельном и трансверсальном расположении димера (Δ). В этой модели рассмотрен случай без взаимодействия между различными террасами.

Был проведён анализ основного состояния системы, рассмотрены все возможные упорядоченные структуры, имеющие место в этой системе, и в результате получены интервалы существования данных структур при температуре 0 К.

Принимая во внимание модель и размер молекул, для решётки с $L=2$ можно построить 11 потенциально реализованных структур, о которых мы говорили ранее [1].

Для другой ширины террас ($L=3,4,5,6,7$) также были построены различные упорядоченные структуры поверхности. При этом было замечено, что структуры под номерами 1 (пустая решётка), 3, 4 и 7 могут иметь место при любой ширине полосы.

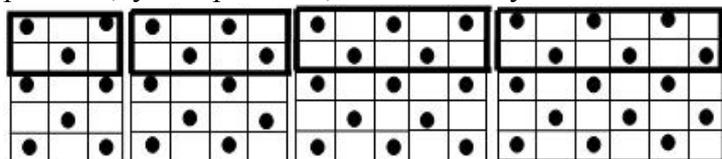


Рис. 2. Структура № 3 на террасах шириной 3,4,5 и 6.

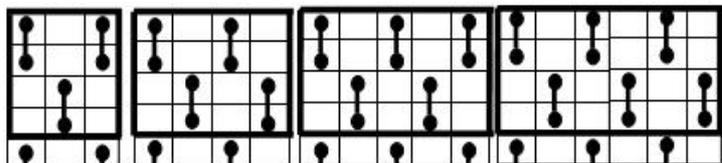


Рис. 3. Структура № 4 на террасах шириной 3,4,5 и 6.

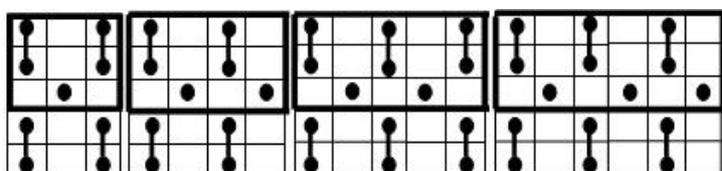


Рис. 4. Структура № 7 на террасах шириной 3,4,5 и 6.

Геометрическая интерпретация результатов является искомой фазовой диаграммой:

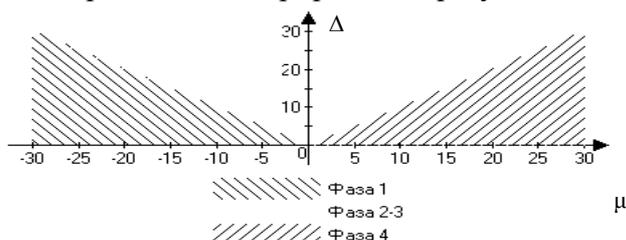


Рис. 5. Фазовая диаграмма (её плоское сечение) димеров на ступенчатой поверхности ($L=2,4,6$) в основном состоянии при $\Delta > 0, \Delta_1 = 0$.

Аналогичные плоские сечения были построены и для нечётных значений L :

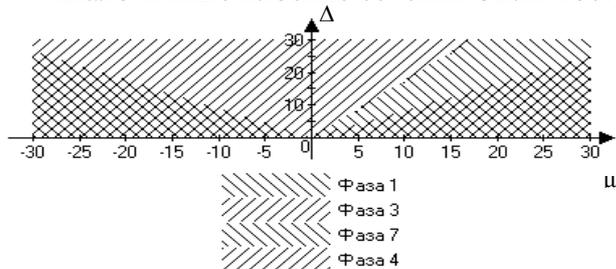


Рис. 6. Фазовая диаграмма димеров на ступенчатой поверхности ($L=3,5,7$) при $\Delta > 0, \Delta_1 = 0$

В результате всех исследований нами были построены фазовые диаграммы (зависимость Δ от химического потенциала (μ)), из которых видно, что в случае, когда L чётное, обязательно возникают упорядоченные структуры вида I, IV и смесь структур II+III (фрустрированное неупорядоченное состояние). В случае, когда L нечётное, также проявляются определённые структуры, меняется лишь область их существования.

Итак, при последовательном упорядочивании фаз возникает область с немонотонной зависимостью полной степени заполнения поверхности от химического потенциала, что может оказать заметное воздействие на поверхностные процессы.

Данный анализ является отправной точкой при изучении систем с другими параметрами, в частности, при ненулевой температуре и с учётом взаимодействий.

Литература

1. Евсева С.И., Мышлявцев А.В. Основное состояние модели димеров на ступенчатой поверхности. // Современные проблемы науки и техники. Сборник научных трудов, Омск, 2011, с.86-90.
2. Myshlyavtsev A.V., Myshlyavtseva M.D., Evsejeva S.I. Adsorption of dimer-like molecules on stepped surfaces. // Seventh International Symposium "Surface heterogeneity effects in adsorption and catalysis on solids". ISSHAC-7, Poland, Kazimierz Dolny, 2009, p. 141-142. (сборник научных трудов).
3. A.V. Myshlyavtsev, M.D. Myshlyavtseva. Appl. Surf. Sci., 253 (2007) 5591.
4. V.F. Fefelov, V.A. Gorbunov, A.V. Myshlyavtsev, M.D. Myshlyavtseva, S. Evseeva. The simplest model of adsorption of molecules with different orientations in adlayer on the stepped surface // Applied Surface Science 256 (2010) 5298-5304.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Жданова А.В., Иларионов С.А.

*Пермский государственный национальный исследовательский университет
flo0306@yandex.ru*

Проблема загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами является наиболее актуальной во всем мире. В настоящее время известные методы очистки растворов от ионов тяжелых металлов являются либо малоэффективными, либо дорогими с экономической точки зрения.

Целью данной работы являлась разработка доступного и эффективного метода извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов за счет экстракционных процессов и последующего реэкстракционного извлечения ионов тяжелых металлов в раствор.

Было проведено исследование экстракции тяжелых металлов в системе раствор ионов тяжелых металлов – гуминовые кислоты – изоамиловый спирт и последующей реэкстракции образующихся металлоорганических комплексов с гуминовыми кислотами [3].

Гуминовые кислоты в изоамиловом спирте извлекают ионы тяжелых металлов из водных растворов в широком диапазоне рН. Были получены зависимости степеней извлечения Co, Cu, Ni, Zn от равновесного значения рН в диапазоне от 4 до 10 (рис.1).

В результате было установлено, что наибольшая степень извлечения у меди - 95% (рН = 7,85) и у кобальта - 92,5% (рН=8,63), у цинка всего 73,5% (рН=8), а у никеля 77,5% (рН = 8,8). Таким образом, гуминовые кислоты хорошо извлекают ионы тяжелых металлов в щелочной области рН, в кислой и сильнощелочных областях извлечение тяжелых металлов гуминовыми кислотами идет гораздо хуже (степень извлечения значительно ниже). Возможно, это связано с тем, что в кислых средах карбоксильные и гидроксильные группы в гуминовых кислотах переходят в протонированную форму, что приводит к снижению их поверхностного заряда, и ассоциации. В результате боль-

шое количество координационных центров для связывания с ионами металлов становится недоступным. В сильно щелочных средах, наоборот, происходит практически полная ионизация карбоксильных, хинонных и гидроксильных групп, что приводит к образованию ионных, а не координационных связей с металлами [1].

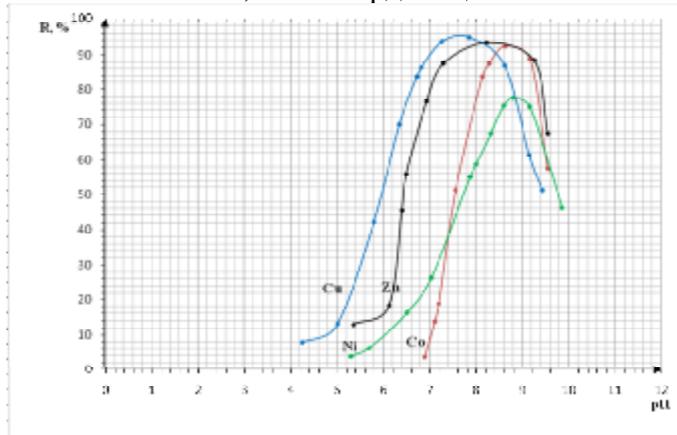


Рис.1. Зависимость степени извлечения тяжелых металлов от $pH_{равн.}$ ($C_{Me}=0,1M$, $C_{ГВ}=0,1\%$).

Для обратного выделения ионов тяжелых металлов из органической фазы в водную проводили реэкстракцию 2М соляной кислотой. При данной концентрации кислоты извлечение ионов металлов из органической фазы в водную максимально, о чем свидетельствуют графики, представленные на рисунке 2. По реэкстракционному извлечению ионов металлов в водную фазу косвенно можно судить о прочности образуемых в органической фазе металлоорганических комплексов и ионы исследуемых металлов по прочности комплексов с гуминовыми кислотами можно расположить в ряд: $Cu(II) > Zn(II) > Ni(II) > Co(II)$.

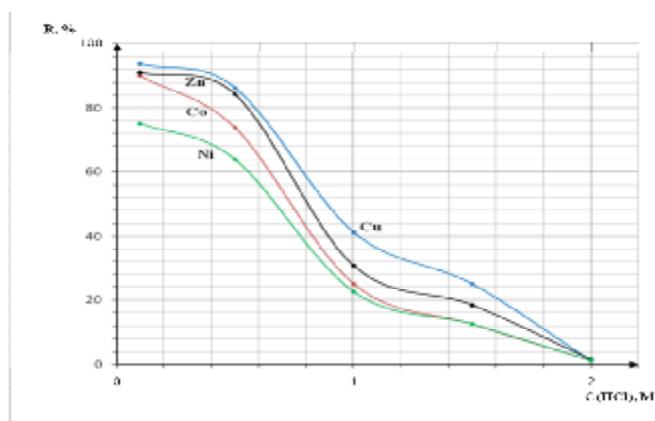


Рис.2. Изучение реэкстракции ионов металлов из комплексов с гуминовыми кислотами (R – содержание ионов металлов в органической фазе).

Результаты данной работы свидетельствуют о возможности использования метода жидкостной экстракции, с применением в качестве экстрагента гуминовых кислот растворенных в изоамиловом спирте, для удаления из водных растворов ионов тяжелых металлов. При этом процент извлечения последних может достигать 95 %. Проведение реэкстракции органической фазы 2 М HCl позволяет извлекать ионы тяжелых металлов обратно в водный раствор.

Литература

1. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот. Дисс. ... д-ра хим. наук. М., 2000. 359 с.
2. Дёгтев М.И. Органические реагенты и их комплексные соединения в аналитической химии // Учеб. пособие. Пермь: ПГУ. 2007. 198 с.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ПРИРОДНЫХ И ПИТЬЕВЫХ ВОДАХ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ

Зимонин Д.В.^а, Бурмакина Г.В.^{а,б}, Жижжаев А.М.^а, Бондарева Л.Г.^б, Рубайло А.И.^{а,б}

^а*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, К. Маркса, 42*

^б*Сибирский федеральный университет, Красноярск, пр. Свободный, 79
zimonind89@mail.ru*

По данным Росгидромета в последние 3-5 лет наблюдается превышение содержания железа в поверхностных водах Красноярского края от 1 до 10 ПДК [1]. ПДК суммарного железа в питьевой воде, согласно СанПиН, составляет 0.3 мг/дм³, третий класс опасности [2]. Вода с содержанием железа выше ПДК непригодна не только для питьевых, но и технических нужд.

Для определения железа в природных и питьевых водах используются современные физико-химические методы: спектрометрические, рентгенофлуоресцентный, фотометрический, флуориметрический. Наиболее простыми, экспрессными и экономичными методами определения качества вод являются методы вольтамперометрии. При этом эти методы позволяют определять не только суммарное содержание элемента, но и степень окисления, от которой зависят его токсичность и биологическая активность.

Цель данной работы – применение методов вольтамперометрии для определения содержания железа в природных и питьевых водах Красноярского края.

Опробован ряд методик определения железа в воде методами циклической (ЦВА) и инверсионной вольтамперометрии (ИВА) с электрохимическим и адсорбционным концентрированием с различными комплексообразователями на платиновом, графитовом и ртутно-пленочном электродах [3-7].

Показано, что метод ЦВА на платиновом и графитовом электродах (фоновый электролит - 0.005 М HCl) позволяет одновременно определять концентрацию железа в степенях окисления (II) и (III) и может быть использован для определения его форм при анализе вод с высоким содержанием железа (> 0.6 мг/дм³), например, подземных, болотистых, сточных, производственных.

Применение метода адсорбционной инверсионной вольтамперометрии на ртутно-пленочном графитовом электроде с использованием в качестве комплексообразователя пирокатехола (фоновый электролит - 0.1 М ацетат натрия) позволяет достигнуть предела обнаружения железа в воде 0.001 мг/дм³. Однако по этой методике можно определить только суммарное железо в виде железа (III) из-за необходимости применения УФ-облучения для разрушения органических примесей.

Методом ИВА определено содержание суммарного железа в ряде проб поверхностных и питьевых вод Красноярского края. Отбор проб поверхностной воды проводился в р. Енисей выше и ниже техногенного влияния г. Красноярска и г. Игарки с мая по июль 2011 г. Пробы отбирались согласно ГОСТ Р 51592-2000 [8]. Концентрация железа в пробах воды, отобранных в р. Енисей в разных районах г. Красноярска и на прилегающих к нему территориях изменяется в пределах от 0.09 до 0.17 мг/дм³ и не превышает значение ПДК железа. Превышение ПДК железа наблюдается в пробах воды, отобранных в р. Енисей в г. Игарка и его окрестностях (от 0.35 до 0.51 мг/дм³). Повышенное содержание железа, вероятно, связано с техногенными факторами.

Пробы водопроводной воды отбирались в г. Красноярске и г. Лесосибирске в июне 2011 г. Содержание железа в водопроводной воде Октябрьского района г. Красноярска (0.063 мг/дм³) соответствует санитарным нормам и не превышает ПДК для питьевой воды. Превышение ПДК железа наблюдается в водопроводной воде г. Лесосибирска, район ж/д вокзала (0.38 мг/дм³), которое, вероятно, обусловлено природными факторами, т.к. источником водопроводной воды служат подземные воды.

Полученные результаты хорошо согласуются с данными определения содержания суммарного железа в этих же пробах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (прибор КРЦКП СО РАН).

Таким образом, метод ИВА при определении суммарного железа в природных и питьевых водах не уступает по чувствительности методам спектрометрии, но стоимость оборудования и анализа на порядок ниже. Используемая в работе методика может быть рекомендована для анализа качества природных и питьевых вод на содержание железа.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007-2013 годы», Госконтракт 16.512.11.2131.

Список литературы

1. Обзор состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2009 г. М.: Росгидромет, 2010. 177 с. (сайт Росгидромета: <http://www.meteorf.ru/>)
2. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М.: Минздрав РФ, 2002. 104 с.
3. T.N. Degefa, *Electroanalysis*. 1999, **11**, 1305.
4. Г.Б. Слепченко, Н.П. Пикула, Н.М. Дубова, Т.И. Щукина, О.С. Жаркова, *Изв. Томского политехн ин-та* 2009, **314**, 3, 59.
5. A. Domenech-Carbo, S. Sanchez-Ramosa, M.T. Domenech-carbo, J. V. Gimeno-Adelantado, F. Bosch-Reig, D. J. Yusa, Marco, M. C. SaurM-Perisc, *Electroanalysis*. 2002, **14**, 685.
6. Н.Ю. Стожко, О.В. Инжеватова, Л.И. Колядина, *Журн. аналит. химии* 2005, **60**, 7, 747.
7. J. Jezek, A.G. Fogg, *Talanta* 2007, **71**, 1, 202.
8. ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб. М.: Госстандарт России, 2000, 6 .

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАТУРАЛЬНЫХ И ИСКУССТВЕННЫХ МАТРИЦ В КАЧЕСТВЕ ТВЕРДОФАЗНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЗЭ (III)

Колташева А.В., Маслакова Т.И., Первова И.Г.

*Уральский государственный лесотехнический университет
620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, e-mail: biosphera@usfeu.ru*

В настоящее время в качестве люминесцирующих добавок в оптических средах применяются соединения редкоземельных металлов, небольшие отклонения содержания которых от требуемых значений могут существенно изменить функциональные свойства материалов. Оперативный контроль за содержанием ионов РЗЭ требует разработки тест-методов анализа, которые подразумевают поиск сочетаний органического реагента, матрицы и способа взаимодействия функционально-аналитических группировок лиганда с аналитом.

В работе в качестве хромофорных реагентов были использованы полидентатные гетарилформазаны, а в качестве носителей для концентрирования токсикантов опробованы: 1) натуральные волокна (хлопок), отличающиеся хорошей способностью к впитыванию водных растворов, селективностью и экспрессностью определения анализируемых элементов, и 2) искусственные волокна типа НАЙЛОН-10, имеющие группировки $[-NH-(CH_2)_5CO-]_n$, и обладающие износостойкостью и механической прочностью тканого полотна.

Исследованы два способа создания тест-средств, а именно: определение ионов металлов в результате извлечения токсиканта с одновременным образованием окрашенного комплексного соединения на поверхности химически модифицированного сорбента (способ 1), а также метод «проявки» органическим реагентом предварительно сорбированных ионов металлов на поверхности немодифицированной матрицы (способ 2) [1,2].

В результате изучения хлопчатобумажного волокна в качестве твердофазной матрицы было установлено, что в случае использования предварительно модифицированных гетарилформазанами тканых матриц для концентрирования и обнаружения ионов РЗЭ(III) чувствительность аналитической реакции недостаточна для определения микрокомпонентов. Данный факт можно объяснить наличием пространственно-стерических эффектов, обусловленных фиксацией реакционно-способных группировок реагента на поверхности матриц. При реализации способа 2 методом АТР-спектроскопии доказано, что при сорбции ионов РЗЭ из раствора на целлюлозосодержащую хлопчатобумажную матрицу, имеющую ориентированные вдоль оси волокна мельчайшие частицы целлюлозы (мицеллы и кристаллы), обуславливая однородность пространственной макроструктуры ткани, происходит «закрепление» ионов металлов в результате формирования комплексного соединения на группах $-COOH$ хлопкового волокна за счет лигандного обмена. Однако при проявке раствором формазана предварительно сорбированных ионов металла на поверхности натуральной матрицы не было зафиксировано ни одного цветового перехода.

При использовании в качестве матрицы искусственного волокна НАЙЛОН-10 после иммобилизации формазанов по способу 1 отмечено неравномерное распределение и уменьшение интенсивности окраски лиганда на поверхности носителя, что усложняет цветовое восприятие и увеличивает ошибку определения содержания ионов металлов. При определении содержания ионов РЗЭ(III) способом 2 на поликапроамидной матрице эффективность сорбции повышается с ростом начальной концентрации ионов металла в растворе. Очевидно, что при увеличении содержания ионов РЗЭ возрастает вероят-

ность взаимодействия растворенных в воде ионов с активными группами поликапроамидного волокна. Наиболее контрастные переходы наблюдаются на поликапроамидной матрице при использовании 1-(2-гидрокси-5-нитрофенил)-3-изопропил-5-(бензоксазол-2-ил)-, 1-(2-гидрокси-4-нитрофенил)-3-метил-5-(бензтиазол-2-ил)- и 1-(2-гидрокси-5-нитрофенил)-3-изопропил-5-(бензилбензимидазол-2-ил)формазапов, которые можно использовать в широком интервале значений рН от 4,0 до 8,0 для определения ионов РЗЭ в диапазоне содержаний 2–57 мкг/см³. Время проведения анализа 10–15 минут. Разработанный метод был применен к модельным растворам, правильность определения контролировали методом «введено-найдено».

Таким образом, различные сочетания твердофазных носителей (природные и синтетические матрицы) позволяет регулировать чувствительность и избирательность экспрессных тест-средств.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №11-03-00181-а.

Литература

1. В. М. Островская, *Журн. Аналит. Химии* 1977, **9**, 1820.
2. Саввин С.Б., Дедкова В.П., Швоева О.П. *Успехи химии* 2000, **3**, 203.

ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ

Лопатников А. И., Поваров В. Г., Гейбо Д. С., Булатова А. В.

artlopatnikov@gmail.com

*Санкт-Петербургский Государственный Университет, Химический факультет,
кафедра Аналитической химии.*

1984504, Университетский проспект, 26, г. Петродворец, Санкт-Петербург.

В предлагаемой работе рассматривается применение детектора нового типа для газовой хроматографии на основе полупроводниковых пленок смешанных оксидов металлов.

Сенсоры на основе полупроводниковых оксидов металлов являются одними из наиболее часто используемых типов газочувствительных сенсоров [1]. Преобладающим материалом для данных целей является диоксид олова в форме тонких пленок, обладающий высокой адсорбционной и реакционной способностями [2]. Принцип работы указанного типа сенсоров основан на явлении гетерогенных каталитических реакций, возникающих на границе газ-твёрдое тело, в результате которых происходит резкое временное повышение электрической проводимости пленки, связанной с увеличением числа свободных носителей заряда.

Нами предпринята попытка использования принципа работы подобных сенсоров в приложении к газовой хроматографии. Основой для сенсора послужили тонкие стеклянные палочки, на поверхность которых с помощью пиролитического метода были нанесены пленки диоксида олова с добавками оксидов переходных металлов, являющихся типичными катализаторами окисления. С помощью контактов поверхность сен-

соров сигнал снимается без дополнительного усиления. В собранном виде система, позволяющая использовать одновременно два сенсора различного состава, располагается в специальном термостате при выходе из колонки серийного газового хроматографа. Полученная зависимость электропроводимости пленки от введенного вещества представляется в графическом виде и может быть трактована в качестве аналитического сигнала.

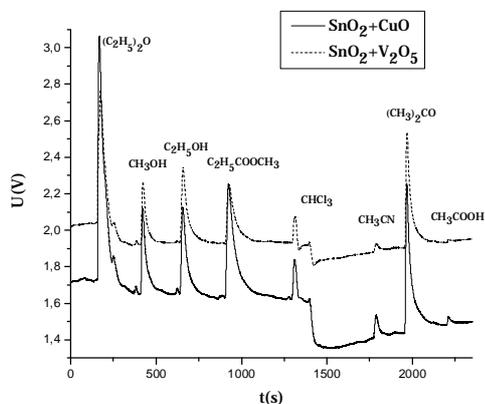


Рис. 1.

Типичный вид аналитического сигнала, снятый с комбинации двух пленок различного состава.

Важным направлением работы также является сравнение отклика термокаталитического детектора с откликами, получаемыми с помощью серийного детектора по теплопроводности.

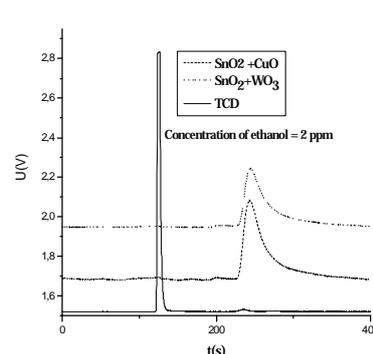
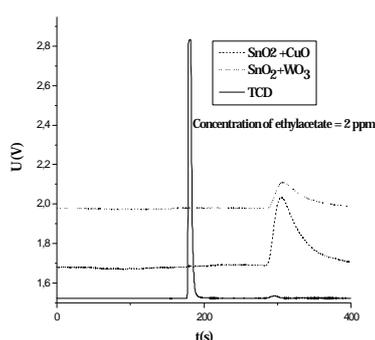
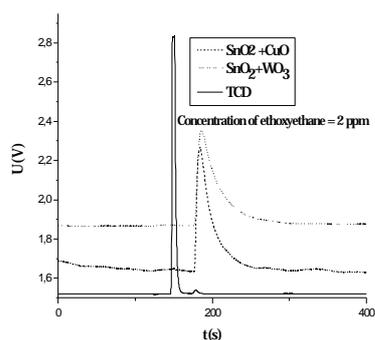


Рис. 2,3,4. Сравнительный вид отклика системы «термокаталитический детектор-катарометр»

Можно заметить, что высота и форма пиков, соответствующих одному и тому же соединению, различается по отношению к сенсорам разного состава вследствие специфичности протекания окислительных реакций на поверхности, что имеет перспективы для проведения качественного анализа.

Литература

1. W. Göpel, *Sensors and Actuators* 1989, **16**, 167-193.
2. A. Varpula et al., *Sensors and Actuators B* 2011 **159**, 12-26.

ЛОКАЛЬНАЯ ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СПЛАВОВ

Мажеева О.А., Рублинецкая Ю.В., Слепушкин В.В., Коврига Ю.П.

*ФГБОУ ВПО Самарский государственный технический университет,
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус
E-mail: molga07@gmail.com, july_rub@mail.ru*

Метод локального электрохимического анализа (ЛЭА) основан на анодной или катодной поляризации отдельных небольших участков ($S = 0,2—10,0 \text{ мм}^2$) поверхности объекта в прижимной электролитической ячейке. Ячейка – это двухэлектродная система, состоящая из корпуса, заполненного фоновым электролитом, противоэлектрода и рабочего электрода. Роль последнего выполняет поверхность исследуемого материала, если это компактный образец, обладающий достаточной электропроводностью, например, металлы и сплавы.

Источником информации в ЛЭА служат поляризационные кривые, полученные в гальваностатическом ($I = \text{const}$), потенциостатическом ($E = \text{const}$) и потенциодинамическом ($E = E_n + vt$) режимах поляризации поверхности рабочего электрода. Характер поляризационных кривых определяется фазовым составом и распределением фаз или фазовых слоев в матрице исследуемого объекта

Рассмотрены особенности локального электрохимического анализа (ЛЭА) гетерогенных сплавов в условиях гальваностатического режима ($i = \text{const}$). Аналитическим сигналом, в этом случае, является переходное время (τ_i) и количество электричества (Q_i), затраченные на процесс растворения металла или фаз сплава. Для процесса растворения чистых металлов или чистых фаз, составляющих матрицу сплава можно представить следующие выражения

$$t_m = \frac{4D}{p} \left(\frac{nFSC_H}{i} \right)^2 \quad (1)$$

и

$$Q_m = \frac{4D}{pi} (nFSC_H)^2, \quad (2)$$

а для процесса растворения фазы из матрицы сплава

$$Q_{f_i} = \frac{Q_{f_i}}{1 + \frac{C_{f_j}}{C_{f_i}} \cdot \frac{g_{f_i}}{g_{f_j}} \cdot (a \cdot C_{f_i} + b)}. \quad (3)$$

Предложенные уравнения проверены на примере термических сплавов Zn-Cd и Pb-Sb.

Исследования проводились в соответствии с государственным заданием ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет» в части проведения научно-исследовательских работ на 2012 и на плановый период 2013 и 2014 годов.

Литература

1. Слепушкин В.В., Рублинецкая Ю.В. Локальный электрохимический анализ // — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. — 312 с. — ISBN 978-5-9221-1251-2.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИК АНАЛИЗА БЮГЕЛЬНЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ ICP-OES

О.А. Пивоварова^а, Д.Г. Лисиенко^а, М.А. Домбровская^а, И.Б. Курбатова^б

^аФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» г. Екатеринбург, Мира, 19

^бЗАО «Уральские инновационные технологии» г. Екатеринбург, Космонавтов, 18
lis-dg@yandex.ru

В настоящее время среди различных бюгельных (стоматологических) сплавов наиболее распространены сплавы из неблагородных металлов из-за их низкой стоимости, универсальности и долговечности. Для их изготовления в качестве основных компонентов используют никель, кобальт и хром.

Одним из немногих производителей таких сплавов в нашей стране является ЗАО «УРАЛИНТЕХ» (г. Екатеринбург), выпускающее сплавы двух типов: никель-хромовый сплав (НХС) марки «ВитИрий-Н» (основа – Ni и Cr, легирующие добавки - Mo, Mn, Fe, Si) и кобальт-хромовый сплав (КХС) марки «ВитИрий-С» (основа – Co и Cr, легирующие добавки - Mo, Mn, Fe, Si). В настоящее время стандартизованные методики анализа таких композиций отсутствуют. Поэтому целью работы явилось создание методик анализа сплавов и установление их метрологических характеристик. Для определения содержания основных и легирующих элементов наиболее подходит метод эмиссионного спектрального анализа с индуктивно связанной плазмой в качестве источника возбуждения.

Проведен выбор вида лабораторной пробы, представляющей собой либо неотгалтованные гранулы сплава (промежуточная форма продукции), либо стружку, нарезанную от прутков вторичного переплава отгалтованных гранул. Отличие проб заключалось в составе поверхностного слоя пробы, представляющем в первом случае – прочную оксидную пленку, а во втором – металл. Для получения анализируемой пробы сравнили два способа: открытое кислотное растворение и автоклавное разложение с микроволновым нагревом [1, 2].

В случае открытого кислотного разложения использовали две смеси кислот: HCl:HNO₃ в соотношении (3:1) и смесь HCl:H₂SO₄(1:1) в соотношении (1:1). В «царской водке» происходит пассивация поверхности из-за образования оксидов хрома и прекращение растворения. В смеси хлороводородной и серной кислот оба сплава растворяются с образованием нерастворимого в кислотах молибденового ангидрида, что было подтверждено эмиссионным спектральным анализом остатка с дуговым возбуждением. Образующийся в обоих случаях осадок кремниевой кислоты в присутствии серной кислоты хорошо коагулирует и может быть выделен фильтрованием. Это позволило рекомендовать для определения кремния гравиметрию с обязательной отгонкой тетрафторида кремния.

При автоклавном разложении (Berghof SpeedWave MWS 3+) более эффективным оказалось использование смеси хлороводородной и азотной кислот. Методом линейных экспериментов установлен оптимальный состав кислотной смеси. Установлено, что в выбранных условиях происходит растворение только стружки, неотгалтованные гранулы сплава полностью не растворяются.

При выборе условий генерации аналитических сигналов оптимизировали операционные параметры атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой (Optima 2100 DV), изучая влияния мощности высокочастотного генератора, расхода

пробоподающего потока аргона, скорости подачи раствора, способов обзора плазмы и обработки пика для аналитических линий, свободных от спектральных наложений.

В этих оптимальных условиях провели набор данных для оценивания метрологических характеристик. Градуировку прибора выполняли по растворам, приготовленным из чистых металлов, которые использовали для шихтовки сплавов. Установлено, что методика правильная, для всех элементов относительные стандартные отклонения (ОСКО) повторяемости не превышают 2 %, ОСКО промежуточной воспроизводимости - не более 4 %, полная относительная погрешность – не более 10 %.

Снижение погрешности можно обеспечить выполнением измерений на спектрометре параллельного действия, например, Optima 8300 или аналогичных, за счет использования элемента сравнения, учитывающего вариации условий генерации аэрозоля и возбуждения спектра.

Литература

1. Р. Бок Методы разложения в аналитической химии, М.: Химия, 1984.
2. Ю.А. Карпов, А.П. Савостин Методы пробоотбора и пробоподготовки, М.: БИНОМ. *Лаборатория знаний*, 2003.

СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МЕРКАПТАНОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ.

Плетнева И.В., Гаврилов Ю.А., Силкина Е.Н., Мельников В.П., Лейпунский И.О.*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН*

119991 Москва, ул.Косыгина,4.Тел.:8(495)939-7379; E-mail:inna.pletneva1@yandex.ru

** Учреждение Российской академии наук Институт энергетических проблем химической физики РАН, Москва*

Ужесточение экологических требований к нефти и нефтепродуктам требует совершенствования известных и создания новых технологий обессеривания и демеркаптанизации углеводородов. Перспективным способом улучшения качеств углеводородного сырья является каталитическое окисление меркаптанов до нетоксичных дисульфидов кислородом воздуха непосредственно в нефтях и нефтепродуктах. Степень превращения меркаптанов (тиолов) при заданных параметрах проведения процесса определяется активностью катализатора.

Широко распространенным методом увеличения активности гетерогенных катализаторов является механохимическая активация. Однако, увеличение межфазной поверхности, происходящее при механическом воздействии, сопровождается образованием ультрадисперсной фракции. Это обстоятельство ограничивает применимость таких катализаторов в газожидкостных каталитических процессах. Содержание тонкодисперсной фракции можно регулировать путем введения смесевым способом связующих веществ органической или неорганической природы. При этом, как правило, происходит снижение эффекта активации.

В настоящем сообщении приведены результаты исследования влияния политетрафторэтилена, сформированного при радикальной полимеризации перфторэтилена (C_2F_4) *in situ*, на дисперсный состав, активность и стабильность нанесенных катализаторов окислительной димеризации тиолов.

Активацию катализаторов осуществляли размолотом в кавитационной мельнице в среде легких углеводородов. Закрепление инициатора (фторированного графита) происходило в результате его гетероадагуляции на поверхности катализатора в ходе механического смешения порошков. Газофазную полимеризацию C_2F_4 на поверхности проводили при комнатной температуре, конверсию и содержание образующегося полимера определяли весовым методом. Весовое отношение инициатор/катализатор и содержание насцентного политетрафторэтилена в конечном продукте варьировали в пределах 0.01-0.04 и 7.7-30.0%, соответственно.

Размер частиц катализатора, морфологию и распределение насцентного полимера на поверхности оценивали из данных растровой электронной микроскопии.

На примере реакции окислительной димеризации октантиола в среде декана показано, что активности исходного и модифицированного катализаторов совпадают (вплоть до содержания политетрафторэтилена 20%) при практически полном (по данным турбодиметрии) отсутствии тонкодисперсной фракции в жидкой фазе.

Установлено, что при контакте модифицированного катализатора с углеводородами происходит его структурирование.

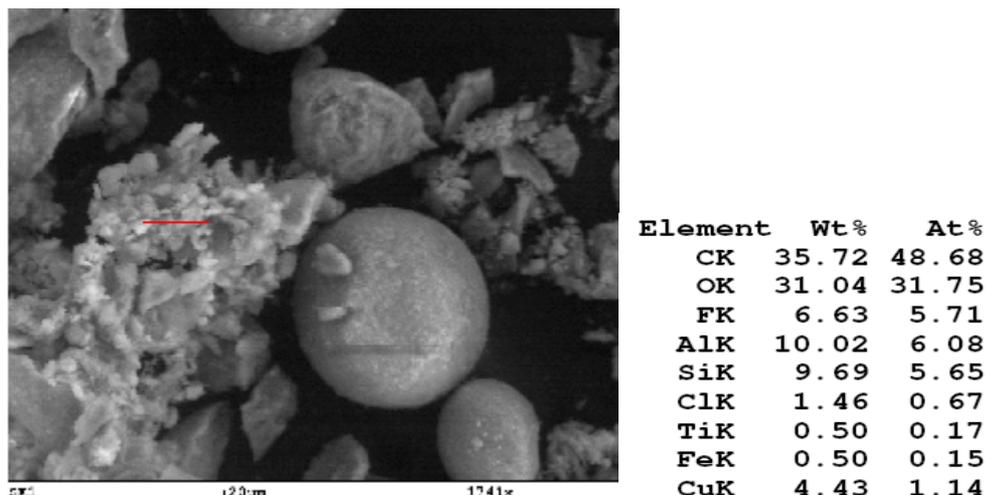


Рис. 1. Изображение участков образца катализатора с содержанием политетрафторэтилена 20%.

Попова О.В.^а, Сурсякова В.В.^{а,б}, Бурмакина Г.В.^{а,б}, Рубайло А.И.^{а,б}

^а *Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, К. Маркса, 42*

^б *Сибирский федеральный университет, химический факультет, Красноярск, пр.Свободный, 79*
popova-olesya25@yandex.ru

При выявлении фальсификации вин и виноматериалов наиболее сложным является определение органических алифатических кислот (винная, яблочная, лимонная, янтарная, уксусная, щавелевая и др.) [1]. Одним из показателей содержания этих кислот является суммарная кислотность, определяемая по ГОСТ Р 51621 и ГОСТ Р 51654 [2,3]. Этот параметр не всегда позволяет установить подлинность вина, поэтому предпочтительнее определение индивидуальных органических кислот. Наиболее перспективным для их определения является метод капиллярного электрофореза (КЭ) из-за низкой себестоимости анализа и простоты пробоподготовки. В существующих методиках [4-6] определения органических кислот методом КЭ используются дорогостоящие, сложные по составу фоновые электролиты, имеющие ограниченный срок хранения, поэтому разработка новых методик определения органических кислот методом КЭ является актуальной.

Целью работы являлась применение новых подходов [7] для определения органических кислот в винах методом КЭ с применением простого по составу фонового электролита и гидродинамического давления для подавления электроосмотического потока (ЭОП).

Все работы проведены на приборе КРЦКП СО РАН – системе КЭ с диодноматричным детектором Agilent 3DCE G1600A (Agilent Technologies, Waldbronn, Germany). Подбран оптимальный состав фонового электролита для определения органических кислот (щавелевой, винной, лимонной, яблочной, молочной, янтарной, уксусной) в винах методом капиллярного электрофореза с применением гидродинамического давления: 7,5 мМ м-нитробензойной кислоты и 7,5 мМ м-нитробензоата натрия: рН 3,4. Найдены оптимальные условия для разделения органических кислот: напряжение -30 кВ; гидродинамическое давление 50 мБар. Экспериментально установлено, что срок хранения предложенного фонового электролита превышает 6 месяцев. Разработанная методика применена для определения содержания органических кислот в модельных смесях и в ряде вин. На рисунках 1 и 2 представлены примеры электрофореграмм фальсифицированного и натурального вина соответственно, предоставленных ЭКЦ ГУВД Красноярского края.

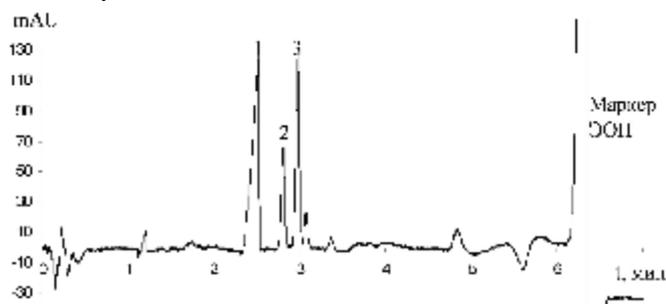


Рис. 1. Электрофореграмма вина специального в стеклянной бутылке, «Портвейн 777», ЗАО «Нарткалинский пищекомбинат «Вега»», РФ, КБР, г. Нарткала, разбавленного в 10 раз. Пики анионов кислот: 1 – винная кислота, 2 – лимонная кислота; 3 – яблочная кислота.

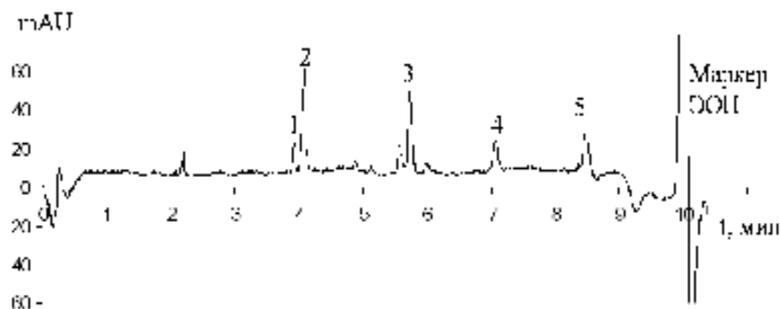


Рис. 2. Электрофореграмма вина столового полусладкого красного «Шепот монаха», ООО «Кубань-Вино», Россия, Краснодарский край, Темрюкский район, ст. Старотитаровская, разбавленного в 5 раз деионизованной водой. Пики: 1 - PO_4^{3-} , 2 - яблочная кислота, 3 - молочная кислота, 4 - янтарная кислота, 5 - уксусная кислота.

Таким образом, использование гидродинамического давления и простых по составу фоновых электролитов позволяет проводить определение органических кислот в винах методом КЭ без применения дорогостоящих модификаторов, что значительно сокращает время и себестоимость анализа.

Литература

1. З.Н. Кишковский, И.М., Скурихин Химия вина. М.: Агропромиздат, 1996. 273 с.
2. ГОСТ Р 51621 -2000 Алкогольная продукция и сырье для ее производства. Методы определения массовой концентрации титруемых кислот. М.: Гостстандарт России, 2000. 4 с.
3. 27. ГОСТ Р 51654 -2000 Алкогольная продукция и сырье для ее производства. Метод определения массовой концентрации летучих кислот. М.: Гостстандарт России, 2000. 5 с.
4. A. Castineira, R. M. Pena, C. Herrero, S. Garcia, *J. Food Composition and Analysis* 2002, **15**, 319.
5. A. Santalad, P. Teerapornchaisit, R. Burakham, S. Srijaranai, *LWT* 2007, **40**, 1741.
6. C. W. Klampfl, W. Buchberger, P. R. Haddad, *J. Chromatogr. A* 2000, **881**, 357.
7. С.Н. Калякин, В.В. Сурсякова, Г.В. Бурмакина, А.И. Рубайло, *Журн. Аналит. химии* 2009, **64**, 415.

PLOT-КОЛОНКИ НА ОСНОВЕ НОВЫХ ДЕНДРИТНЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЕЛКОВ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОХРОМАТОГРАФИИ

^aПотолицына В.Е., ^aКарцова Л.А., ^bБессонова Е.А., ^aПоликарпов Н.А.

^aСанкт-Петербургский государственный университет, химический факультет
198504, СПб, Петродворец, Университетский просп., 26
^bИнститут Аналитического приборостроения РАН

В последние годы при проведении биомедицинских исследований начинает активно использоваться метод капиллярной электрохроматографии (КЭХ),

позволяющий с высокой эффективностью и разрешающей способностью разделять близкие по структуре компоненты сложных матриц природного происхождения.

Если разделение низкомолекулярных нейтральных аналитов в КЭХ является достаточно отработанной процедурой, то в случае разделения смесей высокомолекулярных соединений (*белков, пептидов*) возникает проблема, связанная с адсорбцией положительно заряженных аналитов на внутренних стенках кварцевого капилляра, обусловленная электростатическими и гидрофобными взаимодействиями.

Существуют различные пути решения этой проблемы, одним из которых является создание тонкого пористого слоя полимера на внутренней поверхности капилляра (*PLOT*-колонки). Перспективным является развитие новых материалов в качестве стационарных фаз в этих колонках, позволяющих контролировать селективность разделения, модифицировать стенки кварцевого капилляра, способствовать повышению эффективности и снижению пределов обнаружения.

В последние годы отмечается повышенный интерес к дендритным полимерам в связи с выявлением возможностей их использования в качестве стационарных и псевдостационарных фаз в методах разделения [1].

Дендритные полимеры представляют собой высокоструктурированные и сверхразветвленные трехмерные макромолекулы с молекулярной массой $\sim 10-10^3$ кДа. Они состоят из полифункционального ядра, радиально-симметричных слоев повторяющихся фрагментов (или генераций) и множества терминальных групп, которые определяют физические и химические свойства полимера.

Модификация терминальных групп дает возможность контролировать растворимость, реакционную способность, адгезию к поверхности, увеличивать биосовместимость, изменять комплексообразующие свойства. Внутримолекулярные полости (гидрофильные или гидрофобные) обеспечивают им способность образовывать комплексы включения типа «*гость-хозяин*» с аналитами различной природы.

Нами синтезированы *PLOT*-колонки на основе новых сверхразветвленных полимеров – водорастворимых олигосахаридных производных сверхразветвленного полиэтиленimina (PEI-Mal), различающихся степенью функционализации мальтозой, массой ядра (5 и 25 кДа) и гидрофильностью, а также на основе полиметакрилатного монолитного сорбента. Проведена оценка покрытия по величине электроосмотического потока (ЭОП) и изучено влияние состава и pH буферного электролита на разделение белков в условиях КЭХ с использованием *PLOT*-колонок.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 11-03-91331

Литература

1. Е.А. Бессонова, Н.А. Поликарпов, Л.А. Карцова, В.Е. Потолицына, *Журн. Вестник СПбГУ* 2011, Сер.4. вып 1

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГЕТАРИЛФОРМАЗАНОВ С АММИАКОМ В СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ

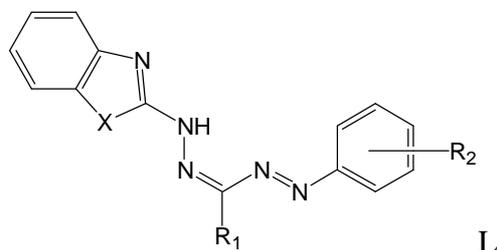
Смирнов А.С., Первова И.Г.

Уральский государственный лесотехнический университет, г. Екатеринбург

Основным недостатком современных систем контроля качества воздуха является необходимость их регулярной подзарядки или, в случае стационарных установок, их зависимость от электрической сети. Многие сенсоры предназначены для определения нескольких веществ, то есть не являются селективными, а, например, хемилюминесцентные датчики обладают непродолжительным сроком эксплуатации и требуют регулярной замены активного блока.

Вместе с тем, как в промышленности, так и в системе мониторинга требуется простой, экспрессный и достаточно селективный сенсор для определения аммиака в воздухе, использующий цветометрические характеристики веществ. Для этих целей успешно могут применяться органические красители класса формазанов, которые уже себя зарекомендовали как тест-средства оценки содержания ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и многих других металлов в сложных пробах. Однако сведения о систематическом исследовании взаимодействия аммиака с формазанами в растворе и на твердой фазе в литературе отсутствуют.

В данном сообщении представлены спектрофотометрические исследования процесса комплексообразования различных гетарилформазанов L с аммиаком в спиртовых растворах (рис. 1).



где X = S, O, N-CH₂C₆H₅

R₁ = Alk (Ar)

R₂ = H, NO₂, COOH, OH, OCH₃, SO₃H, Cl, Br

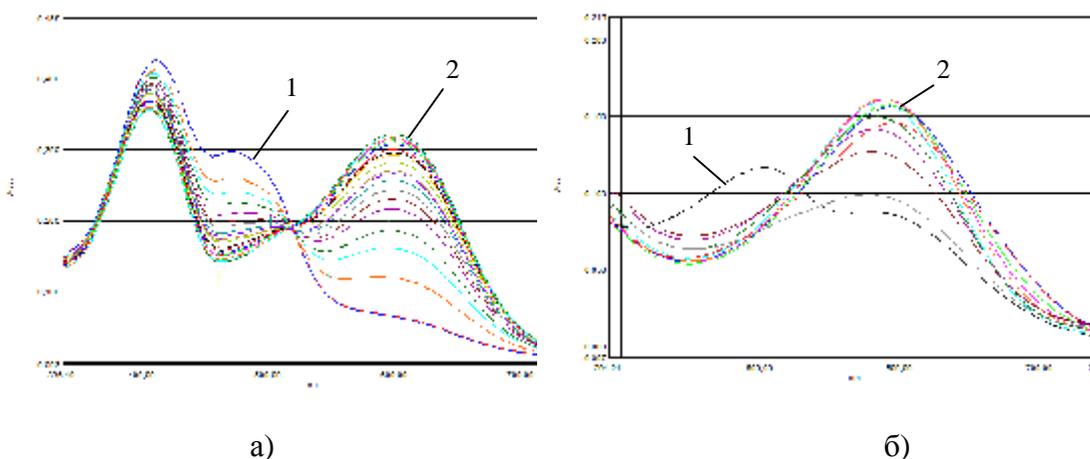


Рис. 1. Электронные спектры 1-(*n*-нитрофенил)-3-этил-5-(бензтиазол-2-ил)формазана (а) и 1-(*m*-нитрофенил)-3-гептил-5-(бензтиазол-2-ил)формазана (б) в этаноле при титровании водным раствором аммиака, $\text{C}_{\text{NH}_3} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. 1 – формазан; 2 – спектр поглощения при добавлении водного раствора аммиака.

Наблюдается корреляция между структурой формазанов и чувствительностью хромогенной реакции. Наибольшим батохромным сдвигом характеризуются спектры про-

дуктов взаимодействия аммиака с формазанами, содержащими нитрогруппу в *мета*- и *пара*-положениях фенильного заместителя (рис. 1). Причем цветовой переход наблюдается уже при добавлении 0,1 мл водного раствора аммиака с концентрацией 10^{-2} моль/л, что может быть использовано для экспрессного определения малых количеств аммиака в воздухе.

Простое тест-средство для этих целей может быть реализовано путём импрегнирования подобранного твердофазного носителя (например, волокно или бумага) раствором соответствующего формазана. Предварительные исследования в токе загрязненного аммиаком воздуха, проведенные с подготовленными таким образом химическими сенсорами, подтверждают такую возможность. При внесении бумажных полосок, пропитанных спиртовыми растворами гетарилформазанов в исследуемую среду наблюдалось изменение окраски, аналогичное цветовым переходам в растворах. При этом многократно фиксировалось восстановление исходной окраски сенсора после прекращения контакта носителя с аммиаком.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №11-03-00181а.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛОВ В ПРИРОДНЫХ И ПИТЬЕВЫХ ВОДАХ МЕТОДАМИ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Сурсякова В.В.^{а,б}, Бурмакина Г.В.^{а,б}, Рубайло А.И.^{а,б}

^а*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, К. Маркса, 42*

^б*Сибирский федеральный университет, химический факультет, Красноярск, пр.Свободный, 79*
viktoria_vs@list.ru

Фенолы по данным Федеральной службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды являются наиболее распространенными органическими загрязнителями рек России [1]. Для большинства фенолов предельно допустимые концентрации (ПДК) установлены на уровне мкг/л и для их определения требуются процедуры концентрирования. Среди методов концентрирования основными являются жидкостно-жидкостная экстракция с последующим упариванием и твердофазная экстракция (ТФЭ) [2, 3]. Метод ТФЭ более прост в экспериментальном плане, требует меньше времени, снижает потери образца, уменьшает расход дорогостоящих токсичных растворителей. В качестве сорбентов используют модифицированные силикагели, полимеры, графитированную сажу, ионообменные смолы [4].

Для ТФЭ фенолов из водных растворов наиболее подходящими сорбентами являются сорбенты на основе сверхсшитого полистирола, преимуществом которых являются отсутствие набухания в органических растворителях, высокая механическая прочность, высокие коэффициенты распределения [4, 5]. Картриджи для ТФЭ, заполненные сорбентами на основе сверхсшитого полистирола, представлены такими торговыми марками как Диапак П, Диапак П-3 (ЗАО «БиоХимМак СТ», Москва); Purosep (PuroLite), StrataX (Phenomenex), LiChrolut EN (Merck), Isolute ENV+ (IST). В работе [5] показано, что патроны Диапак П характеризуются высокими коэффициентами распределения фенолов, легкостью и полнотой их десорбции небольшими порциями органических растворителей, хорошей кинетикой сорбции.

В данной работе рассмотрено влияние условий пробоподготовки с использованием патронов Диапак П (рН пробы, природа элюента, добавление внутреннего стандарта) на результаты определения фенолов в природных и питьевых водах методами высокоэффективной жидкостной хроматографии и капиллярного электрофореза.

Все измерения проводили на приборах КРЦКП СО РАН. Хроматографическое разделение проводили с использованием высокоэффективного жидкостного хроматографа Agilent HPLC 1200 Series (Agilent Technologies, USA), колонка Zorbax eclipse XDB-C18, 4,6*150 мм, 5 мкм. Колонку термостатировали при 30 °С. В качестве подвижных фаз использовали смеси водного раствора уксусной кислоты, рН 3,3 – 3,4 и ацетонитрила (для градиентного ВЭЖХ, Panreac, Spain). Идентификацию фенолов осуществляли по времени удерживания и УФ-спектрам. Стандартные образцы фенолов были приобретены в «Экрос» (Россия, Санкт-Петербург).

Электрофоретическое разделение проводили с использованием системы капиллярного электрофореза с диодноматричным детектором Agilent 3DCE G1600A (Agilent Technologies, Waldbronn, Germany). Использовали немодифицированный кварцевый капилляр с внутренним диаметром 50 мкм, общей длиной 80,5 см, эффективной длиной 72 см. Капилляр термостатировали при 20 °С. Использовали напряжение + 30 кВ. В качестве фоновых электролитов применяли 45 мМ раствор K_2HPO_4 , рН которых довели до 11,1 раствором 1 М КОН [6].

Литература

1. <http://www.meteorf.ru/>; <http://downloads.igce.ru/publications/reviews>.
2. Ю.С. Другов, А.А. Родин Пробоподготовка в экологическом анализе. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 855 с.
3. В. Е. Кириченко, М. Г. Первова, К. И. Пашкевич, *Рос. Хим. Журн.* 2002, **46**, 18.
4. К.С. Сычев, В.А. Даванков, *Сорбц. и хроматогр. процессы* 2004, **4**, 5.
5. А.В. Хрящевский, М.Б. Подловченко, П.Н. Нестеренко, О.А. Шпигун, *Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия* 1998, **39**, 196.
6. В.В. Сурсякова, Г.В. Бурмакина, А.И. Рубайло, *Журн. Сибирского федерального университета. Химия* 2010, **3**, 268.

АЛГОРИТМ НАХОЖДЕНИЯ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ РАЗДЕЛЕНИЯ АНИОНОВ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФЕРЕЗА С КОСВЕННЫМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ И НЕОБРАЩЕННЫМ ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКИМ ПОТОКОМ

Сурсякова В.В.^{а,б}, Калякин С.Н.^а, Бурмакина Г.В.^{а,б}, Рубайло А.И.^{а,б}

^аИнститут химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, К. Маркса, 42

^бСибирский федеральный университет, химический факультет, Красноярск, пр.Свободный, 79
viktoria_vs@list.ru

В настоящее время метод капиллярного электрофореза (КЭ) с косвенным детектированием наряду с ионной хроматографией является самым используемым методом для одновременного определения нескольких анионов в смесях. Косвенное спектрофотометрическое детектирование в методе КЭ основано на измерении уменьшения концен-

трации фонового электролита в зоне определяемых ионов. Однако в этом случае на электрофореграммах иногда появляются системные пики, представляющие собой зоны изменения концентрации фонового электролита, в которых нет определяемых ионов. Системные пики могут накладываться на пики разделяемых ионов и мешать их определению, поэтому большое значение при оптимизации условий разделения имеет предсказание положения системных пиков [1].

В работе [2] нами показано, что дополнительные пики, возникающие на электрофореграммах при разделении анионов с применением фонового электролита, содержащего 2.25 мМ пиромеллитовой кислоты, 1.6 мМ триэтанолamina, 6.5 мМ NaOH, 0.75 мМ гидроксида гексаметония, рН 7.7, методом КЭ с отрицательной полярностью напряжения и катодным электроосмотическим потоком (ЭОП), являются системными. Эти системные пики соответствуют зонам с измененной концентрацией фонового электролита, формируются при прохождении зоны каждого определяемого аниона через выходной торец капилляра и затем переносятся к детектору при помощи ЭОП. В отличие от описанных ранее в литературе системных пиков [1], кажущаяся электрофоретическая подвижность рассмотренных нами в статье [2] системных пиков, меняется с варьированием условий разделения.

Все измерения проводили на приборе КРЦКП СО РАН – системе КЭ с диодноматричным детектором Agilent ^{3D}CE G1600A (Agilent Technologies, Waldbronn, Germany). Найдено, что при изменении скорости потока электролита в капилляре времена миграции анионов и системных пиков будут меняться в различной степени и возможно изменение порядка появления на электрофореграммах пиков определяемых ионов и системных пиков (рис. 1) или совпадение их времен миграции. В данной работе предлагается алгоритм нахождения оптимальных условий разделения анионов с использованием для регулирования скорости ЭОП гидродинамического давления [3, 4], позволяющий избежать наложения пиков анионов и системных пиков.

Суть алгоритма заключается в следующем. Для всех разделяемых анионов и их системных пиков с учетом экспериментально измеренных на используемом фоне электролите электрофоретических подвижностей строятся зависимости времен миграции от электроосмотической подвижности. Находится оптимальное значение электроосмотической подвижности, при котором не наблюдается наложения системных пиков и исследуемых анионов $m_{ЭОП+P}$. Поскольку в существующих приборных системах КЭ величина прикладываемого гидродинамического значения ограничена, как правило, значением в 50 или 100 мбар (P_{max}), то в некоторых случаях

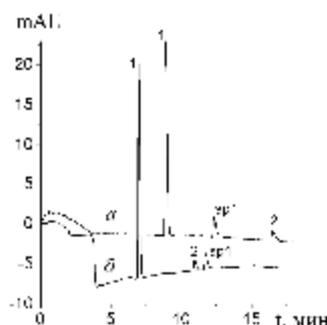


Рис. 1. Влияние изменения электроосмотической подвижности на взаимное положение пиков анионов и системных пиков. Фоновый электролит: 4.7 мМ K_2CrO_4 и 0.3 мМ $K_2Cr_2O_7$, рН 7.3. $U = -15$ кВ. P: а.) 25 мбар, б.) 50 мбар. Пики: 1 - Cl^- , 2 - F^- , sp1 – системный пик от Cl^- . $C(Cl^-) = 200$ мг/л, $C(F^-) = 5$ мг/л.

для достижения приемлемого уровня подавления необходимо понижать напряжение электрического поля с целью уменьшения скорости электроосмотического потока.

Напряжение, при котором гидродинамического давления будет достаточно для того, чтобы подавить ЭОП, можно рассчитать по уравнению:

$$U = \frac{u_p \cdot l}{m_{ЭОП} - m_{ЭОП+P}}, \quad (1)$$

где u_p - вклад гидродинамического давления в скорость потока электролита в капилляре (измеряется экспериментально при P_{max} , м/с); $m_{ЭОП}$ - электроосмотическая подвижность, измеренная для данного фонового электролита данной концентрации без использования гидродинамического давления; $m_{ЭОП+P}$ - электроосмотическая подвижность, необходимая для того, чтобы пики анионов и системные пики не перекрывались. При низких значениях $m_{ЭОП}$, которое, как правило, наблюдается при высокой электропроводности фонового электролита, рассчитанное значение напряжения по уравнению (1) может превышать возможности системы КЭ. В этом случае, следует использовать максимальное напряжение, при котором нулевая линия имеет нормальный вид, поскольку при приложении высокого напряжения к таким фоновым электролитам возможно его вскипание и соответственно резкое увеличение уровня шума. Тогда значение гидродинамического давления (в мбар), необходимое для подавления ЭОП до значения $m_{ЭОП+P}$ можно рассчитать по уравнению:

$$P = \frac{U \cdot (m_{ЭОП} - m_{ЭОП+P})}{l \cdot (u_p / P_{max})}, \quad (2)$$

где P_{max} – максимально возможная величина прикладываемого гидродинамического значения в мбар для используемой системы КЭ, при котором измерено значение u_p .

Литература

1. B. Gaš, V. Hruška, M. Dittmann, F. Bek, K. Witt, *J. Sep. Sci.* 2007, **30**, 1435.
2. V.V. Sursyakova, S.N. Kalyakin, G.V. Burmakina, A.I. Rubaylo, *Electrophoresis* 2011, **32**, 210.
3. С.Н. Калякин, В.В. Сурсякова, Г.В. Бурмакина, А.И. Рубайло, *Журн. Аналит. химии* 2009, **64**, 415.
4. В.В. Сурсякова, С.Н. Калякин, Г.В. Бурмакина, А.И. Рубайло, *Журн. Аналит. химии* 2012. В печати.

Кинетика и катализ

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ СТАЛИ СТ.3 В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ H₂SO₄

Тюрин А.Г., Бирюков А.И., Костенко А.И.

Челябинский Государственный Университет
454001 г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129
E-mail: tag@csu.ru

Коррозия металлов и сплавов зависит от многих факторов, в том числе от свойств коррозионной среды и температуры. В работе изучено влияние температуры и концентрации на коррозионно-электрохимическое поведение стали Ст. 3 в водных растворах H₂SO₄. Методом гравиметрии определена скорость коррозии, а также измерен потенциал коррозии. Химический состав стали по ГОСТ 380-94 в мас. %: 0,2 С; 0,5 Mn; 0,2 Si; остальное Fe. Испытания проводились при температурах 25, 40, 60, 70, 80°C в интервале концентраций H₂SO₄ от 5 до 90 мас. %.

Зависимости скорости коррозии (г/(м²·час)) и потенциала коррозии от температуры и концентрации растворов серной кислоты представлены на рис. 1 и 2, соответственно. Полученные данные полностью согласуются с данными [1] о зависимости скорости коррозии чистого железа от концентрации H₂SO₄.

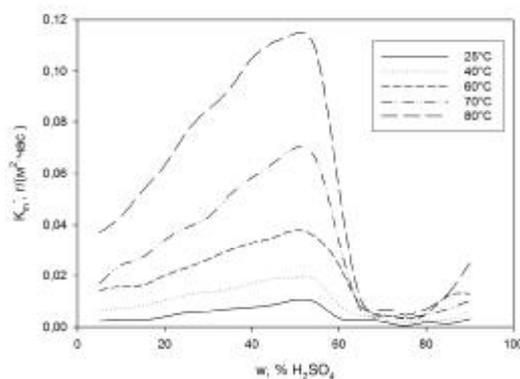


Рис. 1. Зависимости скорости коррозии стали Ст.3 от концентрации H₂SO₄ при 25 – 80°C

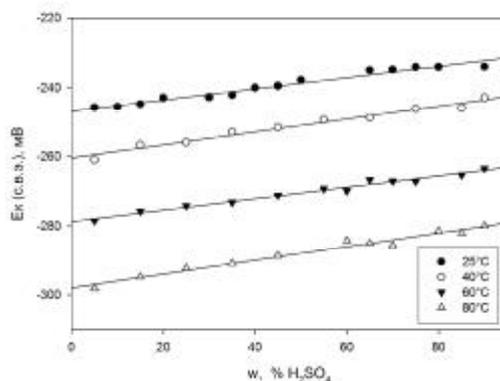


Рис. 2. Зависимости стационарных (коррозионных) потенциалов стали Ст.3 от концентрации H₂SO₄ при 25 – 80°C

Максимум скорости коррозии наблюдается в 50%-ной H_2SO_4 , снижение скорости коррозии – в более концентрированной 70 – 90% H_2SO_4 , по Томашову Н. Д. определяется окислительным пассивирующим действием концентрированной H_2SO_4 . Второй (небольшой) максимум коррозии и последующее снижение коррозии в серной кислоте с избытком SO_3 (олеуме) авторы [1] истолковывают как разрушение оксидных пассивационных пленок и последующее возникновение сульфатных или сульфидных защитных пленок.

Для проверки этой гипотезы авторами была построена диаграмма электрохимического равновесия стали Ст. 3 в растворах системы $H_2O - H_2SO_4$ при $25^\circ C$. Методика расчетов и необходимые термодинамические данные по исследуемой системе приведены в работе [2]. Общая диаграмма электрохимического равновесия стали включает в себя как составляющие равновесные диаграммы потенциал – рН для всех возможных фазовых составляющих стали Ст. 3: феррита (α – фаза (Fe)), цементита $(Fe, Mn)_3C$, включений сульфида марганца MnS и кремнезема SiO_2 . Включения кремнезема термодинамически устойчивы (иммунны) при потенциалах коррозии стали, а MnS , наоборот, активно растворяется в кислых средах [1].

При стационарных потенциалах (см. рис. 2) в области рН от 0,5 до -2 феррит и цементит ведут себя практически идентично: они активно растворяются при содержаниях H_2SO_4 ниже 50%. В более концентрированных растворах эти фазы переходят в область сульфидной пассивации с образованием защитной пленки FeS_x (x от 1 до 1,105). Таким образом, снижение скорости коррозии в 70 – 90% H_2SO_4 определяется не оксидной, а сульфидной пассивностью железа и стали: оксиды железа и марганца в этих условиях термодинамически неустойчивы. И, наоборот, в олеуме создаются термодинамические условия для образования оксидной пассивационной пленки и выпадения на ней сульфатов железа.

Литература

1. Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. М. Металлургия, 1986, 359 с.
2. А. Г. Тюрин Термодинамика химической и электрохимической устойчивости твердых сплавов железа, хрома и никеля: монография Челябинск: Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2011, 241 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА В МИКРОКАНАЛЬНОМ РЕАКТОРЕ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА

Воронцов В.А.^{a,b}, Радаев В.В.^{a,b}

^aИнститут катализа им. Г.К. Борескова, пр. ак. Лаврентьева 5, Новосибирск, 630090
^bНовосибирский государственный технический университет, пр. К. Маркса 20, Новосибирск, 630092

Каталитические микроканальные системы являются перспективными для получения водород-содержащего газа для создания компактных топливных процессоров. Одним из способов получения водорода является паровая конверсия этанола:

$C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 6H_2 + 2CO_2$, источником которого в будущем будет биоэтанол, получаемый из возобновляемого растительного сырья [1].

В нашей работе мы провели сравнение эффективности работы катализатора паровой конверсии этанола Co/ZnO в обычном реакторе с неподвижным слоем катализатора и в микрореакторе.

Реактор с неподвижным слоем катализатора представлял собой кварцевую трубку с внутренним диаметром 6 мм, внутри которой находился порошок катализатора с размером частиц 0,25-0,5 мм и массой 0,5 г.

Микроканальный (МК) реактор представлял собой систему металлических пластин из пеноникеля, в объём которых с помощью ультразвука был внесён катализатор (масса катализатора также равнялась 0,5 г), и на поверхности которых при помощи специальной пресс-формы были сформированы по 4 плоских канала с размерами $4 \times 0,5$ мм. Благодаря малым размерам каналов в МК реакторе реализуются высокие значения соотношения поверхность/объём и высокие скорости массо- и теплопереноса - на 1-2 порядка выше, чем в системах с массивным слоем катализатора [2].

Испытания реакторов проводили на установке, включающей в себя микрошприцевой дозатор смеси этанол:вода (в отношении 1:10 мольн.), трубчатую печь с контролируемой температурой для нагрева реактора, измеритель скорости выходного потока газа, хроматограф для анализа выходной газовой смеси и жидких продуктов реакции.

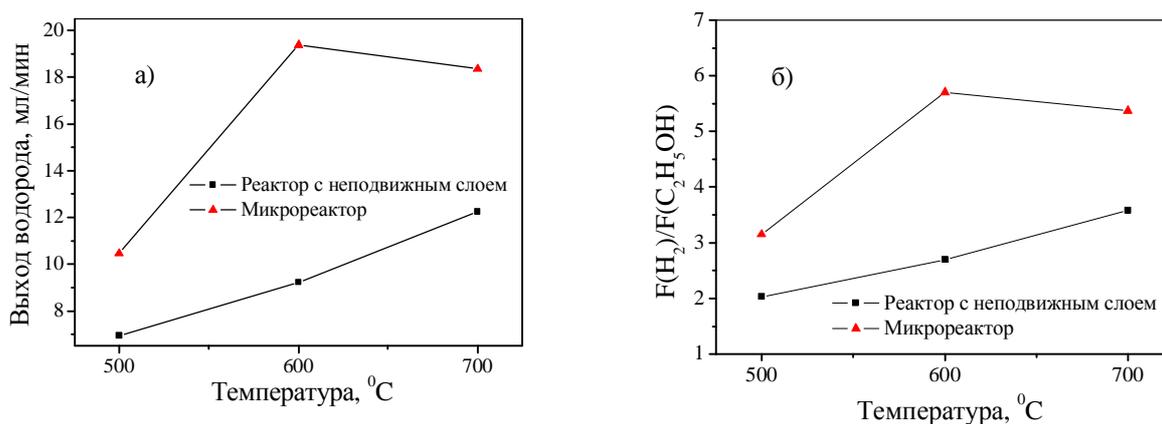


Рис. 1. Температурная зависимость выхода водорода (а) и параметра $F(H_2)/F(C_2H_5OH)$ (б) для обоих реакторов.

Анализ показал, что газовый поток на выходе для обоих типов реакторов имеет примерно одинаковый состав: H_2 – 71-73%, CO – 3-5%, CH_4 – 1-2%, CO_2 – 20-22%.

На рис.1а и 1б приведены температурные зависимости выхода водорода и отношения мольного выхода водорода к входящему потоку этанола $F(H_2)/F(C_2H_5OH)$ при скорости входного потока водно-этанольной смеси 2 мл/час.

Из рисунка 1 видно, что при всех значениях температуры выход водорода в микрореакторе выше, чем в реакторе с неподвижным слоем, а отношение $F(H_2)/F(C_2H_5OH)$ близко к 6, то есть к стехиометрическому соотношению для реакции паровой конверсии этанола.

Зависимость выхода водорода (рис. 2а) и отношения $F(H_2)/F(C_2H_5OH)$ (рис. 2б) от значения входного потока исходной смеси также показывает преимущество микроканального реактора, при этом максимальное значение его удельной производительности по водороду достигает $19,4 \text{ л } (H_2)/\Gamma_{\text{кат}} \cdot \text{час}$.

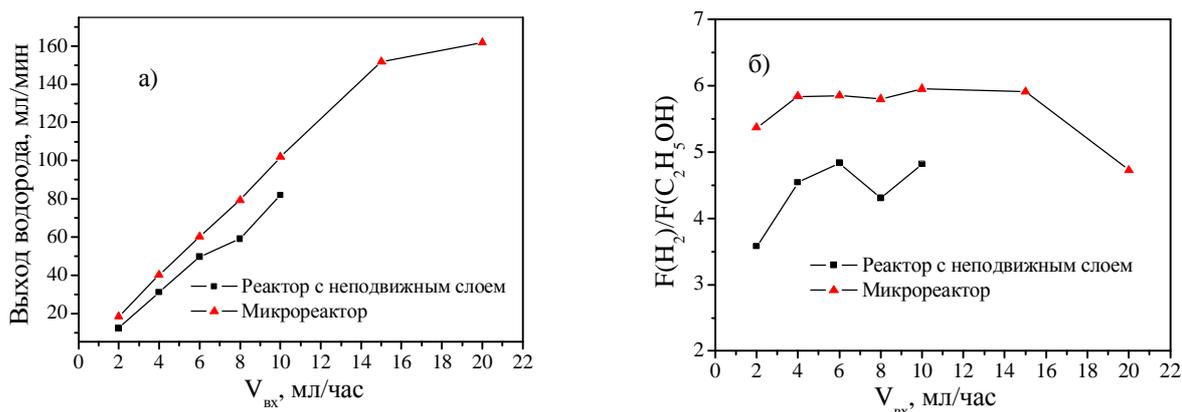


Рис. 2. Зависимость выхода водорода (а) и $F(H_2)/F(C_2H_5OH)$ от входного потока водно-этанольной смеси для обоих реакторов.

Литература

1. F. Frusteri, S. Freni. Bio-ethanol, a suitable fuel to produce hydrogen for a molten carbonate fuel cell, *J. Power Sources* 173 (2007) 200.
2. Ehrfeld W, Hessel V, Löwe H. *Microreactors—new technology for modern chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH; 2000.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ВАНАДИЯ (+5) И (+3) С 2,6-БИС-(ДИФЕНИЛИМЕТАНОЛ)-ПИРИДИНОМ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Колосов Н.А., Курмаев Д.А., Гагиева С.Ч., Тускаев В.А.

Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 119992, Москва, Ленинские горы, kolosovna@mail.ru

Одним из основных требований, предъявляемых к лигандам, предназначенным для получения пост-металлоценовых ванадий-содержащих катализаторов, является их способность стабилизировать атом металла в требуемой (каталитически активной) степени окисления. В этой связи одной из целей нашей работы было изучение возможности использования кислородсодержащих лигандов для стабилизации ванадия в степенях окисления +3 и +5, что должно обеспечить стабильные кинетические характеристики новых каталитических систем. Так как координации ванадия с лигандом диольной природы может оказаться недостаточно для проявления выраженной каталитической активности, был синтезирован тридентантный бис-анионный лиганд, содержащих, помимо двух дифенилкарбинольных фрагментов дополнительный «жесткий» донорный атом азота, входящий в состав пиридинового кольца. Выбор такой структуры лиганда определен многочисленными литературными данными о синтезе высокоактивных пост-

металлоценовых катализаторов на основе 2,6-бис-иминопиридина и его производных [1-3].

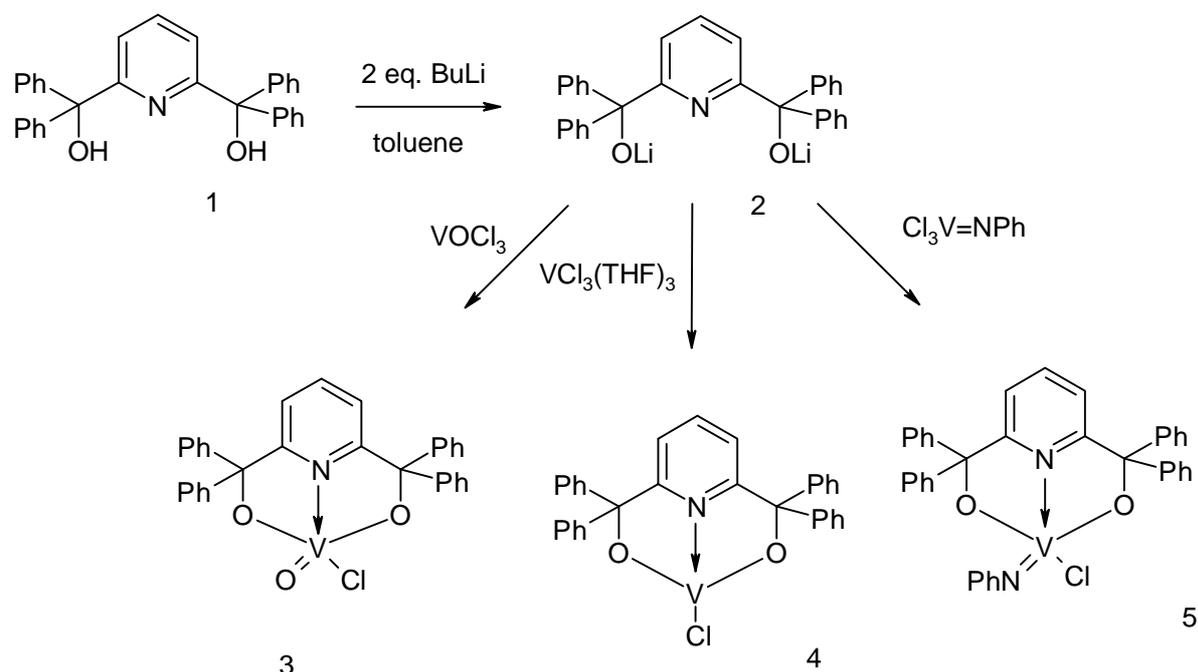


Рисунок 1. Схема получения ванадиевых комплексов на основе 2,6-бис-(дифенилметанол)-пиридина.

На рисунке 1 приводится схема получения «пиридинной» серии ванадиевых пре-катализаторов (3-5) через дилитиевую соль лиганда (2). Полимеризационные эксперименты проводили с использованием комплексов, полученных *“in-situ”*. В результате испытаний было показано, что наилучшим со-активатором из используемых в полимеризации (Et_2AlCl , метилалюмооксан, AlMe_3) для данных систем является диэтилалюминий хлорид. Наибольшую активность проявляет комплекс ванадия (+5) (3) при использовании 1000 эквивалентов диэтилалюминий хлорида в качестве активатора – 184 кг ПЭ / моль [V]*час*атм. Следует отметить, что для каждого комплекса максимальная активность наблюдалась при использовании 1000 избытков со-катализатора (ДЭАХ). Уменьшение мольного соотношения Al/V приводит к падению активности, а введение в структуру пиридинного комплекса ванадия фенилимидогруппы (5) приводит к резкому падению активности по сравнению к оксо- аналогом. Каталитическая система на основе ванадия (+3) (4) полимеризует этилен с получением следов продукта.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 11-03-00297-а, 12-03-00511-а и 11-03-12172-офи-м).

Литература

1. Beyond-Metallocenes: Next Generation Polymerization Catalysts, ed. by O.F.Patil, G.G. Hlatky, Washington D.C.: *Am. Chem. Soc.* **2003**, 360.
2. V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1, 283.
3. S.D. Ittel, L.K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, 10, 1169.

МОДЕЛЬ РЕАКЦИИ ВОДЯНОГО ПАРА С ТВЕРДЫМ УГЛЕРОДОМ, ИНИЦИИРУЕМАЯ АДСОРБЦИЕЙ ВОДЯНОГО ПАРА НА УГЛЕРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Костенко С.С., Иванова А.Н

*Институт Проблем Химической физики РАН,
142432 Черногловка, пр. ак. Семенова д.1*

Как известно, на некоторых атомных электростанциях используются графитовые стержни для торможения ядерных реакций, вследствие чего стержни нагреваются и нуждаются в постоянном охлаждении. Охлаждение чаще всего происходит за счет циркулирующей в реакторе воды. Основной идеей данного исследования было с помощью моделирования реакции углерода с паром при высокой температуре, попутно с охлаждением, сделать предварительные оценки возможности, получения целевых продуктов H_2 и CO .

Предполагалось, что в замкнутый объем с заданным количеством углерода с постоянной скоростью поступает вода, которая быстро превращается в пар при высокой температуре, и в результате взаимодействия пара с углеродом, образуются газовые продукты (реактор идеального смешения). Давление и температура в реакторе не меняются с течением времени.

Для описания процесса газификации углерода паром при постоянной температуре необходимо было сформировать кинетическую модель. В настоящем тезисе проведено сравнение двух моделей газификации углерода. В первой модели за реакцию инициирования газификации, аналогично работе [1], была взята реакция адсорбции пара на углероде с образованием молекулярного водорода и слабосвязанного на поверхности с углеродом атома кислорода ($C+H_2O \rightarrow H_2+z(CO)$). Десорбция происходила по двум каналам. С некоторой вероятностью с поверхности в объем выходит CO ($z(CO) \rightarrow z+CO$), или комплекс $z(CO)$ распадается на поверхности ($z(CO) \rightarrow zC+O$) и в объем выходит активный центр O (отношение вероятностей выхода заложено в константах, $CO:O \sim 5:1$). Атом O инициирует газовые реакции с паром с образованием радикалов H и OH , реакции взаимодействия которых с целевыми продуктами H_2 и CO и между собой определяют кинетику газовой фазы. Энергия активация для реакции адсорбции пара на графите (64 Ккал) была взята из экспериментальных данных, приведенных в работе [1].

Вторая модель, которая рассматривалась в рамках данного исследования, была основана на предположении, что реакции адсорбции-десорбции на поверхности происходят достаточно быстро и поэтому их детальный механизм можно исключить из рассмотрения. Механизм газификации пара углеродом записывался в качестве макрореакции с целевыми продуктами H_2 и CO ($C+H_2O \rightarrow H_2+CO$). Энергия активации этой реакции была взята такая же, как и для первой модели. Кинетическая схема газовой фазы основывалась на реакции высокотемпературного разложения пара с образованием радикалов H и OH и реакций, обеспечивающих разветвление цепей и взаимодействия их с H_2 , CO .

Была создана программа численного расчета для системы кинетических уравнений в изотермических условиях. Система кинетических уравнений записывается в стандартном виде: $\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = \sum_{j \in \text{газ,рег}} (\beta_{ij} - \alpha_{ij}) W_j$, где ρ_i - концентрация i компонента, α_{ij}, β_{ij} - стехиометрические коэффициенты, W_j - скорость j реакции, записанная по закону действующих масс, t - время реакции, $R=1.987$ - газовая постоянная, Ккал/моль/К. Проток

пара и выход газовых продуктов с заданной скоростью были также включены в систему уравнений для концентраций (реактор идеального смешения). Система уравнений решалась по неявной разностной схеме с применением итерационного метода Ньютона на каждом временном слое.

На рис.1 представлены результаты расчетов изменения значений равновесных концентраций H_2O , H_2 , CO , CO_2 в зависимости от температуры для двух моделей в одинаковых физических условиях.

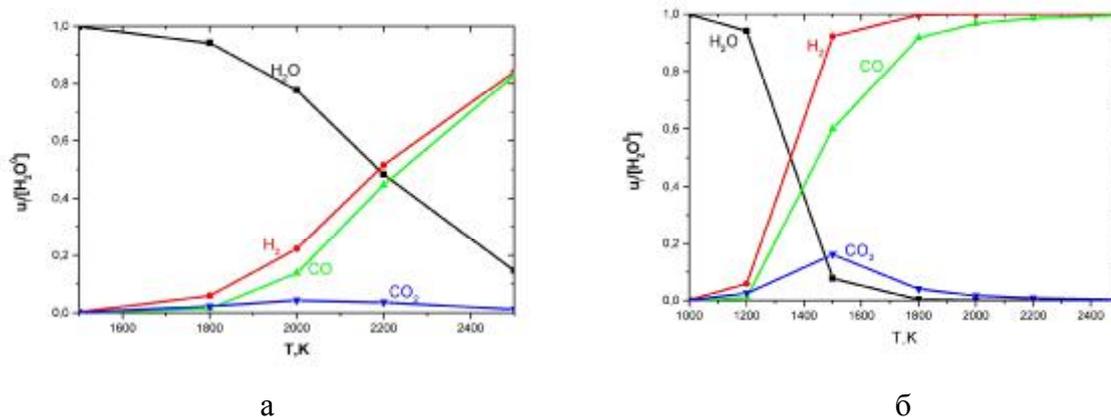


Рис. 1. Изменение концентраций, нормированных на начальную концентрацию пара при изменении температуры: а) Кинетическая модель 1; б) Кинетическая модель 2.

Исходя из проведенного исследования и сравнения моделей, были сделаны следующие заключения:

- Основной реакцией, влияющей на выход целевых продуктов H_2 и CO , является реакция адсорбции пара на углероде;
- В первой модели реакции в газовой фазе вносят значимый вклад в кинетику процесса при температурах 1200-1600 К и лучший состав синтез-газа получается при температуре ~1500К.
- Для второй модели газовые реакции существенны при температурах выше 1800 К, но выход продуктов значительно хуже, чем в первой модели;
- При изменении величины постоянной температуры отношение $H_2:CO$ изменяется от 1 до 1.5;
- При температурах выше 2200 К газофазная кинетика уже не влияет на выход продуктов и для обеих кинетических моделей основным становится механизм адсорбции пара на углероде.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН №9.

Литература

1. B.R. Stanmore, J.F. Brilhac, P. Gilot, Carbon 2001, **39**, 2247-2268.

ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ В КРЕКИНГЕ ПРОПАНА

Маркова Е.Б.^а, Красильникова О.К.^б, Серов Ю.М.^а

^а *Российский университет дружбы народов, e-mail: KatushkaM85@mail.ru*

^б *Учреждение Российской Академии Наук Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), e-mail: albert-voloshchuk@rambler.ru*

Монолитный оксигидроксид алюминия (МОА) синтезирован из алюминиевой пластинки. С этой целью после удаления химическим путем оксидной пленки с поверхности пластинки алюминия (чистотой 99.999%), поверхность металла была покрыта тонкой пленкой ртути для получения амальгамы. Затем в климатической камере пластинка была окислена во влажной атмосфере при температуре 30°C. При этом перпендикулярно к поверхности алюминия вырастал высокопористый монолитный оксид алюминия, представляющий ажурную монолитную структуру из нанонитей диаметром 5 нм.

Аморфная структура свежеприготовленного МОА обладает высокой пористостью, удельная поверхность по БЭТ составляет около 400 м²/г. Полученные образцы МОА имеют форму исходной металлической пластинки. Скорость роста МОА составляла в среднем от 2 до 7 мм/час.

Параметры пористой структуры полученных образцов определяли из изотерм адсорбции паров азота при температуре 77 К с помощью автоматической вакуумной адсорбционной установки USA Micromeritics ASAP 2020 [1].

Были получены образцы, путем импрегнирования МОА прекурсором. Проявляется пористая структура представляющая собой углеродные нанотрубки.

Опыты проводили при атмосферном давлении в проточной каталитической установке с U-образным кварцевым реактором. В качестве исходного сырья использовали пропан высокой чистоты (99,98% масс.).

В настоящей работе для изучения конверсии пропана были использованы образцы трех катализаторов, результаты которых сравнивали с результатами термического крекинга, проведенного в тех же условиях.

В качестве катализаторов крекинга пропана были исследованы образцы МОА, Fe на УНТ (железа на углеродных нанотрубках), Pt на оксиде Al (промышленный катализатор).

Основными продуктами каталитической конверсии пропана были метан, этан, этилен, пропилен.

Было установлено, что как пористый монолитный оксид алюминия, так и катализатор, представляющий собой 10% железа на углеродных нанотрубках, в каталитической области температур 750 – 850 К показали высокую активность и селективность в отношении образования этилена, причем селективность по этилену достигает своего максимума 63% при температуре 830 К для образцов пористого монолитного оксида алюминия, а в случае железа на углеродных нанотрубках максимум составил 62% при температуре 890 К, по сравнению с 35% для промышленного катализатора Pt/Al₂O₃.

Литература

[1]. Физикохимия поверхности и защита материалов, 2008, том 44, № 4, с. 1-6

новые металлокомплексные системы, содержащие кобальт(II) и железо(II), для реакции олигомеризации олефинов

Павлова И.С.¹, Белов Г.П.², Хасбиуллин И.И.^{2,3}, Первова И.Г.¹, Липунов И.Н.¹

¹Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург

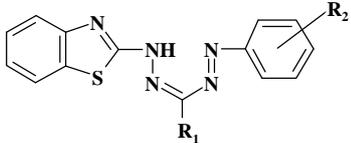
²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

³Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань

В последнее время все большее внимание исследователей привлекает создание новых каталитических систем на основе сложных лигандов и их комплексов с переходными металлами для реакций полимеризации и олигомеризации олефинов, приводящие к образованию димеров, олигомеров и полимеров этилена.

В работе синтезированы формаанаты кобальта и железа (табл. 1), для которых на основании всех проведенных физико-химических исследований выявлена в основном реализация координационного узла металла состава MN_6 псевдооктаэдрической структуры. Показано влияние функциональных заместителей в 1,3-положениях формаановой молекулы на интенсивность процесса поглощения этилена.

Таблица 1. Состав исходных лигандов и внутрикомплексных соединений Co(II) и Fe(II)

Лиганд	Лиганд		МК	Состав МК
	R ₁	R ₂		
	C ₃ H ₇	<i>n</i> -OCH ₃	1Fe	L ₂ M
	C ₄ H ₃ O	H	2Fe	L ₂ M
	(C ₆ H ₄)OCH ₃	<i>o</i> -CH ₃	3Fe	L ₂ M
	C ₄ H ₃ O	<i>o</i> -OCH ₃	4Fe	L ₂ M
	C ₄ H ₃ S	<i>o</i> -OCH ₃	5Fe	L ₂ M
	C ₄ H ₃ S	H	6Fe	L ₂ M
	CH(CH ₃) ₂	<i>n</i> -CH ₃	1Co	L ₂ M
	C ₃ H ₅	H	2Co	L ₂ M
	C ₆ H ₅	<i>n</i> -C ₄ H ₉	3Co	L ₂ M

Стоит отметить влияние наличия и положения метокси-группы в арильном фрагменте формаанового лиганда на активность процесса и время действия металлхелатного катализатора. Так, для *орто*-метоксизамещенных формаанатов железа 4Fe и 5Fe данные параметры несколько ниже, чем для металлхелата 1Fe, содержащего OCH₃-группу в *пара*-положении (рис. 1).

Для металлхелатов кобальта проведенные каталитические испытания показали, что при температуре реакционной среды 80⁰С, давлении 2 МПа в условиях гомогенного катализа с применением в качестве сокатализатора метилалюмоксана (МАО) наибольшую активность проявил формаанат 3Co (рис. 2), на основе 1-(4-бутилфенил)-3-фенил-5-(бензтиазол-2-ил)формаана. Значения каталитической активности для формаанатов 1Fe и 3Co равны 11 кг продукта/г металла в час.

Однако активность комплексных соединений, содержащих как Fe(II), так и Co(II), снижается с течением времени (рис. 1, 2), что может быть связано с разрушением или перестройкой координационной сферы металлокомплексов до полной дезактивации каталитического процесса при данных условиях реакции. Поэтому именно на подбор наиболее оптимальных условий, позволяющих увеличить как расход этилена, так и на

время действия катализатора будут направлены дальнейшие исследования в данном направлении.

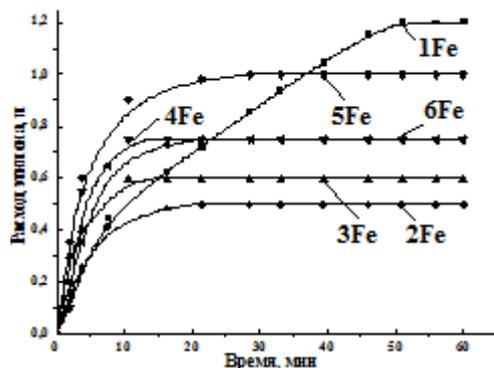


Рис. 1. Кинетические кривые расходования этилена в реакции олигомеризации в присутствии каталитических систем на основе формазанатов Fe(II) ($V_{\text{реак.смеси}} = 60$ мл, $T=80^{\circ}\text{C}$, сокатализатор MAO, $P_{\text{этилена}} = 2$ МПа, $C_{\text{Fe}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, мольное соотношение MAO: хелат железа = 500:1, растворитель – толуол)

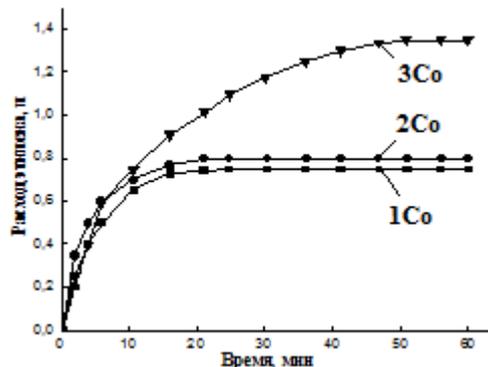


Рис. 2. Кинетические кривые расходования этилена в реакции олигомеризации в присутствии каталитических систем на основе формазанатов Co(II) ($V_{\text{реак.смеси}} = 60$ мл, $T=80^{\circ}\text{C}$, сокатализатор MAO, $P_{\text{этилена}} = 2$ МПа, $C_{\text{Co}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, мольное соотношение MAO: хелат кобальта = 500:1, растворитель – толуол)

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №11-03-90724-моб_ст, №11-03-00181а.

СОСТОЯНИЕ ПАЛЛАДИЯ В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ГИДРИРОВАНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕМЕНТНЫМ ФОСФОРом

Скрипов Н.И.^{а,б}, Степанова Т.П.^{а,б}, Махлянова А.М.^б

^а НИИ нефте- и углехимического синтеза, 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова 126

^б Иркутский государственный университет, 664003, г. Иркутск, ул. К.Маркса 1

Ранее было показано, что не только фосфины, но и элементный фосфор обладает значительным промотирующим эффектом [1]. Введение белого фосфора до стадии восстановления палладиевого прекурсора повышало частоту (PdX_2 , где X = асас, ОАс) и/или число оборотов реакции гидрирования, идущей в присутствии образующихся наночастиц (PdX_2 , где X = асас, ОАс, Cl), от 4 до 9 раз при молярных отношениях реагентов P:Pd = 0.3. Модифицирующее действие фосфора зависело не только от соотношения P:Pd, но и от природы ацидолиганда в палладиевом прекурсор и восстановителя. Для установления закономерностей формирования наноразмерных палладиевых катализаторов и причин наблюдаемых различий проведено исследование продуктов превращения соединений Pd(II) и Pd(0) с элементным фосфором в аргоне в мягких условиях методами РФА, ПЭМВР и РФЭС.

Продуктом взаимодействия PdCl_2 с P_4 ([P]:[Pd]=0.3) в ДМФА является рентгеноаморфное вещество, диффузное гало которого проявляется в области углов отражения $2\Theta=35-45^{\circ}$. В этой области проявляются наиболее интенсивные дифракционные максимумы металлического палладия и фосфидов палладия. Методом

ПЭМВР установлено, что в образце содержатся нанофосфиды (Pd_{15}P_2 , $\text{Pd}_3\text{P}_{0.8}$) и нанокристаллы палладия и PdCl_2 . Перевод данного образца в кристаллическое состояние путем термостатирования позволил идентифицировать методом РФА смесь фосфидов палладия: Pd_6P , $\text{Pd}_3\text{P}_{0.8}$ и Pd_5P_2 . Анализ данных ПЭМВР и РФА указывает на то, что фосфиды палладия, в том числе и обогащенные палладием, образуются не при высокотемпературной обработке образца, а в результате редокс-процесса между реагентами при комнатной температуре.

Исследование состояния поверхности образца, выделенного из системы $\text{PdCl}_2\text{-P}_4$ ($[\text{P}]:[\text{Pd}]=0.3$), методом РФЭС показало присутствие в поверхностном и приповерхностном слоях палладия в двух состояниях: Pd^0 , находящегося в виде мелких металлических кластеров ($E_{\text{св.}}(\text{Pd}3d)=335.7$ эВ) и Pd^{2+} , присутствующий в виде PdCl_2 . ($E_{\text{св.}}(\text{Pd}3d)=337.9$ эВ). Положение уровня $\text{P}2p$ ($E_{\text{св.}}=134.3$ эВ) указывает на окисление фосфора на поверхности до фосфатов. Совокупность данных РФЭС, ПЭМВР и РФА позволяет предполагать формирования в результате взаимодействия PdCl_2 с P_4 в аргоне наночастиц типа ядро-оболочка.

Методами РФА и ПЭМВР установлен фазовый состав продуктов превращения $\text{Pd}(\text{dba})_2$ с P_4 в инертной атмосфере в мягких условиях в зависимости от соотношения реагентов. Согласно ПЭМВР и РФА при отношении $[\text{P}]/[\text{Pd}]=0.2$ образуется смесь нанофосфидов палладия: $\text{Pd}_3\text{P}_{0.8}$, $\text{Pd}_{4.8}\text{P}$, $\text{PdP}_{2.0}$ и неидентифицированные Pd-содержащие частицы с размерами порядка 1 нм. С ростом отношения $[\text{P}]:[\text{Pd}]$ увеличивается доля нанофосфидов палладия, обогащенных фосфором ($\text{PdP}_{2.0}$, Pd_5P_2).

Показано, что нанофосфиды палладия состава PdP_2 , Pd_5P_2 , Pd_3P не активны в гидрировании в мягких условиях. Рассмотрена их роль в формировании высокоэффективных наноразмерных палладиевых катализаторов гидрирования в зависимости от природы восстановителя и ацидолиганда при Pd и условий формирования частиц типа ядро(Pd_xP)-оболочка (Pd).

Литература

1. Белых Л.Б., Скрипов Н.И., Белоногова Л.Н., Уманец В.А., Шмидт Ф.К. *Кинетика и катализ* 2010, **51**, 47.

ВЛИЯНИЕ ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ ГДС АКТИВНОСТЬ В ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Солманов П.С., Максимов Н.М., Дряглин Ю.Ю., Самсонов В.С.

*Самарский государственный технический университет, 443100, г.Самара,
Молодогвардейская 244*

При разработке катализаторов гидрообессеривания вакуумного газойля особое внимание уделяется выбору оптимальной пористой структуры, поскольку для такого сырья вопросы массообмена и доступности внутренней активной поверхности, а также коксообразования имеют большее значение, чем при переработке легких нефтепродуктов [1].

Были синтезированы 6 образцов катализаторов с различной пористой структурой (60 – 150А). В качестве носителя для катализаторов использовался γ - Al_2O_3 , приготовленный на основе порошков AlOOH Sasol TH-60, TH-80, TH 100.

Катализаторы готовились методом совместной пропитки раствором предшественников активных компонентов по влагоемкости. В качестве предшественника оксида молибдена применялась $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), в качестве предшественника оксида кобальта использовался $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.). Сушку готовых катализаторов проводили при температурах 60, 80, 110⁰С по 2 часа, повышали температуру со скоростью 1⁰С/мин до 400⁰С и прокаливали 2 часа. В готовых катализаторах контролировалось содержание MoO_3 и CoO методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе Shimadzu EDX-800HS. Полученный в оксидной форме катализатор подвергали сульфидированию. Для этого фракцию катализатора 0.25 - 0.50 мм пропитывали сульфидирующим агентом – ди-*трет*бутилполисульфидом (содержание серы – 54 % масс.), помещали в отдельный стеклянный реактор и проводили сульфидирование в токе сероводород/водород = 70/30 об. под давлением 0.1 МПа в течение двух часов при температуре 400⁰С.

Определение каталитической активности проводилось на проточной установке при следующих условиях: сырье – вакуумный газойль (содержание серы 2,07 % масс.), температура – 360⁰С, 390 ± 1⁰С, объемная скорость подачи сырья – 1,00 ± 0,01ч⁻¹, загрузка катализатора – 27 см³, давление – 5,0 ± 0,1 МПа, $K_{\text{ДВСГ}} = 1000 \pm 25 \text{ нм}^3/\text{м}^3$. Определены текстурные характеристики носителей, катализаторов в оксидной и сульфидной формах, а также отработанных катализаторов (Quantochrome Autosorb -1). Удельную поверхность рассчитывали по модели БЭТ при относительном парциальном давлении $p/p_0 = 0,2$. Общий объем пор и распределение пор по радиусам рассчитывали по адсорбционной кривой с использованием модели Баррета – Джойнера – Халенда при относительном парциальном давлении $p/p_0 = 0,99$. Определено содержание серы в гидрогенизатах, получены зависимости каталитической активности от эффективного радиуса пор носителя (катализатора).

Для $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ образцов степень ГДС составила 78,3 - 95,7%; 91,3 – 98,1%; 93,2 – 98,6%; для $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ образцов - 87,4 – 97,3%; 90,1 – 97,6%; 94,7 – 98,8%. Максимальное значение каталитической активности было достигнуто катализаторами с наименьшим значением эффективного радиуса пор. Предложено объяснение полученным результатам.

Литература.

1. М.А. Domínguez-Crespo, А.М. Torres-Huerta, L. Díaz-García, Е.М. Arce-Estrada, Е. Ramírez-Meneses.// Fuel processing technology 89 (2008) 788 – 796

МИКРО- И МЕЗОПОРИСТЫЕ ЭЛЕМЕНТОСИЛИКАТЫ В СИНТЕЗЕ ДИБУТИЛОВОГО ЭФИРА АЗЕЛАИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Сулейманова А.М., Абдульманова Л.К., Ханафина Г.З., Григорьева Н.Г.

*Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук
г.УФА, Проспект октября 141, e-mail:ink@anrb.ru*

Сложные эфиры дикарбоновых кислот нашли широкое применение в качестве компонентов авиационных синтетических масел, гидравлических жидкостей и гидротормозных жидкостей, белых масел для текстильной промышленности, компонентов различных консистентных смазок и приборных масел, работающих в широком диапазоне температур – от +100...200 до -40...-60°C.

Сложные эфиры получают по единой технологической схеме: взаимодействием спиртов и кислот при повышенной температуре (100-250°C) в присутствии кислотного катализатора с удалением из реакционной смеси образующейся воды. В качестве кислотных катализаторов в промышленности используют серную кислоту, арилсульфокислоты, тетрабутоксититанат, и др.

В связи с ужесточением требований к экологической безопасности процессов более актуальным в настоящее время является разработка гетерогенно-каталитических способов этерификации.

В работе представлены результаты изучения каталитических микро- и мезопористых элементосиликатов в реакции этерификации азелаиновой кислоты н-бутиловым спиртом.

В качестве мезопористых катализаторов использовали цеолиты FAU (HY, степень ионного обмена Na^+ на H^+ 95%, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4,9$), BEA (HBeta, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=18$), MTW (HZSM-12, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=36$). Микро-мезопористыми катализаторами служили алюмосиликат с мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80$ (MAC), мезопористый аморфный смешанный элементосиликат в составе которого содержится алюминий и цирконий (МЦАС, Si:Zr:Al=100:3,3:1,5). Методами рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного анализа (РСА), низкотемпературной адсорбции азота, ртути, термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД) изучены пористая структура катализаторов и их кислотные свойства.

Синтез эфиров проводили в периодическом термостатированном реакторе при атмосферном давлении, 118°C и концентрации катализатора 20-30%. Соотношение кислота спирт изменяли от 1:4 до 1:8 (моль)

При исследовании каталитических свойств цеолитных катализаторов в этерификации азелаиновой кислоты н-бутанолом установлено, что наибольшую активность проявил цеолит HBeta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=18$). Под действием указанного катализатора конверсия азелаиновой кислоты достигает 90%, а селективностью образования дибутилового эфира составляет 100% (118°C, 30% катализатора, кислота:спирт=1:8)

Цеолиты HY и HZSM-12 оказались менее активны в реакции (конверсия 60-75%), что связано, по-видимому, со стерическими препятствиями, создаваемыми кристаллической решеткой цеолита для объемных молекул реагирующих веществ (цеолит HZSM-12) или же с присутствием более слабых кислотных центров (HY). Конверсия азелаиновой кислоты под действием катализаторов MAC и МЦАС составляла ~70%. Более низкая, по сравнению с цеолитными катализаторами, активность мезопористых катализаторов обусловлена, очевидно, меньшей концентрацией активных центров.

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ПРОЦЕССАХ НА КИНЕТИКУ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Харламов Ф.В., Харламов В.Ф.

Госуниверситет-УНПК, 302020, Орел, Наугорское шоссе, 29

Исследованы математические модели ряда каталитических реакций. Установлено, что совпадение теоретических кинетических кривых для скорости образования продукта и концентраций хемосорбированных молекул реагирующих веществ с экспериментальными кривыми достигается при выполнении следующих постулатов. 1) Молекулы газа переходят на поверхность в состояние физической адсорбции (СФА), затем, диффундируя в СФА по поверхности, переходят в состояние хемосорбции (СХ). 2) Константы скорости перехода молекул газа из СФА в СХ на центрах, расположенных рядом с адсорбированными молекулами другой природы (реагентами), на 2-6 порядков больше, чем на центрах, рядом с которыми отсутствуют хемосорбированные молекулы газа. 3) Константа скорости образования и десорбции молекулы продукта на центрах, расположенных рядом с другими адсорбированными молекулами, на 2-4 порядков больше, чем на центрах, рядом с которыми отсутствуют хемосорбированные молекулы газа.

Используя квантовомеханические оценки, показано: вероятности перехода молекул газов в различные адсорбционные состояния на поверхности твердых тел решающим образом зависят от скорости переноса энергии при стабилизации молекул газов в этих состояниях. При этом вероятность стабилизации молекулы газа в СХ или при образовании продукта благодаря возбуждению фононов, как правило, мала по сравнению с вероятностью ее стабилизации путем передачи энергии рядом хемосорбированной молекуле. Это обусловлено существенным отличием частот колебательного движения атомов кристаллической решетки и (или) хемосорбированных молекул газов и их атомов (легкие молекулы газов относительно плохо передают энергию своих колебаний тяжелой решетке). Избирательная (селективная) хемосорбция молекул газов рядом с частицами реагентов приводит к ускорению гетерогенных химических процессов. В стадии образования молекулы продукта на поверхностном центре, расположенном рядом с другой молекулой в СХ, межмолекулярное взаимодействие увеличивает вероятность образования молекулы продукта подобно тому, как участие третьей частицы обеспечивает стабилизацию новой молекулы, образовавшейся при столкновении молекул в газовой среде.

Показано, что вероятность прямого перехода молекул из газовой среды в СХ мала по сравнению с вероятностью их перехода в СФА. Два фактора уменьшают вероятность прямого перехода молекул газа в СХ. 1) Интервал между уровнями колебательной энергии в СХ одного порядка с глубиной потенциальной ямы в СФА. Поэтому условие для перехода между термами СХ и СФА выполняется только для одного уровня колебательной энергии в СХ. При этом этот уровень должен находиться в узком интервале энергий в области сближения термов СХ и СФА. Вероятность такого совпадения мала. 2) Частоты колебательных переходов в СФА и СХ резко различаются: в СФА они более чем на порядок меньше. Поэтому существенно отличается число фононов, возникающих вследствие этих колебательных переходов. Следовательно, вероятность колебательной релаксации в СФА существенно больше, чем в СХ. Из-за быстрой колебательной релаксации в СФА вероятность прямого перехода молекул из газовой среды в СХ мала.

Традиционные модели каталитических реакций, основанные на постулатах о прямом переходе молекул газа в состояние хемосорбции и о случайно-хаотическом заполнении ими центров хемосорбции, могут не соответствовать реальным процессам.

Работа поддержана РФФИ (грант 09-03-97549).

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА АЗОТИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ В ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ

Яновская С.С., Сагаченко Т.А.

Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, (ИХН СО РАН), Томск, Россия

Известно, что присутствие азотистых соединений в сырье каталитического крекинга отрицательно влияет на выход и качество горюче-смазочных материалов, а также окружающую среду и здоровье человека [1]. В работе изучено изменение состава азотистых оснований и нейтральных азотистых соединений вакуумного газойля (350–540 °С) при его глубоком гидрообессеривании (степень удаления серы 98,08 % отн.) на алюмокобальтмолибденовом катализаторе, разработанном в Институте катализа СО РАН. Гидроочистку проводили при температуре 360 °С, давлении 5,0 МПа, объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹, соотношении H₂/сырье – 400 нм³/м³ [2].

По данным хромато-масс-спектрометрии в исходном газойле исследуемые основания представлены алкилпроизводными хинолина, бензо-, дибензохинолина, мононафтенобензохинолина, тиофено- и бензотиофенохинолина. В составе азотистых оснований гидрогенизата отсутствуют гибридные структуры, появляются мононафтенопиридины и мононафтенохинолины, увеличивается доля алкилхинолинов (с 9,4 до 18,2 % отн.) и мононафтенозамещенных бензохинолинов (с 10,0 до 14,3 % отн.), уменьшается содержание бензохинолинов (с 70,0 до 51,0 % отн.) и дибензохинолинов (с 4,7 до 0,6 % отн.).

Не обнаруженные после гидроочистки азотсерусодержащие основания в исходном газойле представлены С₂–С₄ тиофенохинолинами и С₂–С₄ бензотиофенохинолинами. Идентифицированные соединения в качестве алкильных заместителей содержат только метильные группы.

Образовавшиеся в процессе гидроочистки мононафтенопиридины и мононафтенохинолины представлены алкилгомологами С₃–С₆ и С₂–С₃ соответственно. Среди алкилзамещенных мононафтенопиридинов идентифицированы этилметил-, этилдиметил-, 4-пропилметил-, пропилдиметил-, бутилметилнафтенопиридины. В составе алкилмононафтенохинолинов установлено присутствие диметил-, триметил-, 8-этилмононафтенохинолинов, а также структур, содержащих одновременно метильный и этильный заместители.

Сравнительный анализ алкилхинолинов показывает, что в исходном газойле они представлены более алкилированными (С₄–С₉), в гидроочищенном – менее алкилированными (С₂–С₆) структурами. Среди алкилхинолинов исходного газойля присутствуют тетра- и пентаметил-, 2,4-диметил-8-изопропил-, 8-этилтриметил-, 2-этилтриметил-, 2,3,4-триметил-8-изопропил-, этилтетраметил-, 2-изопропилтриметил-, 3-пропилтриметил-, 2-этилтетраметил-, 8-изопропилтетраметил-, этилпентаметил-, 2-изопропилпентаметилхинолины. В процессе гидроочистки набор изомеров алкилхинолинов становится уже. Среди изомеров гидрогенизата идентифицированы ди-, три- и тетраметил-, этилдиметил-, этилтриметил-, пропилдиметил-, 2,3,4-триметил-8-изопропилхинолины.

Алкилбензохинолины и в исходном газойле, и в гидрогенизате представлены гомологами С₂–С₅. В составе С₂–С₃-бензохинолинов обоих образцов присутствуют структуры только с метильными заместителями, среди которых идентифицированы 2,3- и 2,4-диметил-, 2,4,6-триметилбензо(н)хинолины. Высокая стабильность идентифицированных изомеров связана с наличием метильного заместителя в α-положении к атому азота. Среди С₄-бензохинолинов установлены соединения с метильными заместителями и соединения с метильными и этильными группами, среди С₅-бензохинолинов определены структуры, содержащие одновременно метильный и этильный или пропильный заместители.

Мононафтенобензохинолины в исходном газойле представлены гомологами С₀–С₂, в гидрогенизате – С₀–С₃. Алкилзамещенные структуры содержат, предположительно, только метильные заместители.

В составе алкилдибензохинолинов исходного газойля установлено присутствие гомологов С₁–С₄, в составе гидроочищенного – С₁–С₃. Алкилдибензохинолины исследуемых дистиллятов являются только метилзамещенными структурами.

Основными представителями нейтральных азотистых соединений дистиллята и продукта его обессеривания являются алкилзамещенные карбазолы.

В исходном газойле они представлены гомологами C3–C7, в гидрогенизате C1–C5. В составе C3-карбазолов исходного газойля присутствуют триметил- и этилметилкарбазолы. Среди C4-карбазолов идентифицированы тетраметил-, этилдиметил-, пропилметил- и бутилкарбазолы, а среди C5-карбазолов – этилтриметил-, пропилдиметил- и бутилметилкарбазолы. Структура изомеров C6- и C7-карбазолов исходного газойля не определена.

В составе C1-карбазолов гидрогенизата идентифицированы 1-, 2-, 3- и 4-метилпроизводные, в составе C2-карбазолов – 1,3-; 1,4-; 1,5-; 1,6-; 1,7-; 1,8-; 2,4-; 2,5-; 2,6-; и 2,7-диметилкарбазолы, а также 1-, 3- и 4-этилкарбазолы. C3-карбазолы представлены как полностью метилированными структурами, так и структурами, содержащими метильный и этильный заместители. Среди C4-карбазолов присутствуют тетраметил-, этилдиметил-, пропилметилкарбазолы, а среди C5-карбазолов – этилтриметил-, пропилдиметил- и бутилметилзамещенные структуры.

Таким образом в процессе гидроочистки вакуумного газойля на алюмокобальтмолибденовом катализаторе в составе азотистых соединений исчезают азотсерусодержащие основания и высокоалкилированные гомологи хинолинов и карбазолов, снижается доля бензо- и дибензохинолинов, увеличивается относительное содержание алкилхинолинов, появляются мононафтенопиридины и мононафтенохинолины и возрастает относительное содержание мононафтенозамещенных бензохинолинов.

Наблюдаемые изменения могут быть связаны с протеканием таких реакций как: деструкция смолистых компонентов, гидродесульфуризация азотсерусодержащих оснований, крекинг алкильных цепей высокоалкилированных соединений, гидрирование полициклических азотистых оснований до нафтеноароматических структур.

В результате протекания реакций превращения в составе ароматических азотсодержащих компонентов гидрогенизата возрастает доля соединений с экранированным атомом азота, обладающих более высокой термодинамической стабильностью, и нафтенозамещенных структур, что является нежелательным фактом для получения высококачественных и экологически чистых топлив.

Литература

1. Е.И. Багрий, А.И. Нехаев, Нефтехимия 1999, 39, 83.
2. A.V. Pashigreva, O.V. Klimov, G.A. Bukhtiyarova et al., Catalysis Today 2010, 150, 164.



Химическая технология

СИНТЕЗ ПРОТОНИРОВАННЫХ ПОЛИДИАЛЛИЛАМИНОВ — НОВЫХ ПОЛИМЕРОВ С ВЫСОКОЙ АНТИМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

О.А. Алдушина^а, Н.А. Клещева^а, М.П. Филатова^а, М.О. Шлеева^б, Л.М. Тимофеева^а.

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

^б *Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН, Москва.*

Вторичные и третичные полидиаллиламмониевые полимеры (ПДАА) представляют большой интерес. Наличие $>NH_2^+ / >NRH^+$ групп в структуре звеньев полимеров открывает возможности для химических модификаций и позволяет в зависимости от pH среды проявлять характерные свойства как полисолей, так и полиоснований. Однако, трудности синтеза полимеров из мономеров ряда диаллиламина (ДАА) в некваaternизованной форме, связанные с вырожденной передачей цепи на мономер, не позволяли до недавнего времени получать ПДАА. Авторы предложили подход к получению полимеров из некваaternизованных мономеров ряда ДАА, основанный на создании в полимеризационной среде подавляющего количества мономера в протонированной форме [1]. Были разработаны методы синтеза новых мономеров – трифторацетатных солей мономеров ДАА, и полимеров на их основе; впервые получены новые водорастворимые катионные вторичные и третичные ПДАА с молекулярной массой (ММ) до ~65000 и степенью полимеризации $P_w \sim 300$ [2-4]. Была установлена связь полимеризационной способности мономеров со структурой их исходных водных растворов [5,6].

Особый интерес вызывает обнаруженная биоцидная активность (БИА) водорастворимых ПДАА. Найдено, что ПДАА, в отличие от четвертичных полисолей этого ряда, в частности, наиболее близкого по структуре ПДАДМАХ, обладают высокой БИА широкого спектра действия, выделяющей их из ряда известных эффективных катионных биоцидов [4]. Установленная активность ПДАА против микобактерий, включая бактерию туберкулеза (*Mycobacterium Tuberculosis*), делает их уникальными среди известных катионных неспецифических биоцидов [7].

Наиболее важным является обобщение методологии, развитой в работах [1-4], расширение ряда ПДАА и получение новых полимеров этого ряда с более высокой гидрофобностью, исследование закономерностей процесса полимеризации и физико-химических характеристик новых синтезированных полимеров. Изучение антимикробной активности новых полимеров в сравнении с активностью уже изученных представителей ряда ПДАА позволяет оценить влияние гидрофильно-гидрофобного баланса на антимикробную активность полимеров ПДАА.

В представленной работе разработана методика получения нового мономера — диаллилэтиламина — путем алкилирования диаллиламина бромистым этилом. Изучено влияние природы растворителя, температуры, соотношения реагентов и времени проведения данной реакции на выход конечного продукта. Структура полученного диаллилэтиламина подтверждена методами элементного анализа, ЯМР 1H и ^{13}C спектроскопии.

По разработанной ранее для мономеров ряда ДАА методике [2-4] получена новая мономерная соль — трифторацетат диаллилэтиламина (ДАЭАТФА), также охарактеризованная элементным анализом, ЯМР 1H и ^{13}C спектроскопией и ДСК.

Радикальной полимеризацией ДАЭАТФА получен новый полимер - полидиаллилэтиламмоний трифторацетат (ПДАЭАТФА), структура полимера подтверждена данными элементного анализа, спектрами ЯМР 1H и ^{13}C (рис. 1 а). Присутствие концевых винильных групп в спектрах ЯМР 1H и ^{13}C (рис. 1 б) подтверждает отсутствие вырожденной передачи цепи в новой полимеризационной системе, как это наблюдалось нами ранее [2-4]. Исследованы оптимальные условия для получения ПДАЭАТФА с наибольшей молекулярной массой путем вариации исходной концентрации

инициатора и мономера. Исследована антимикробная активность ПДАЭАТФА относительно *Micobacterium smegmatis*.

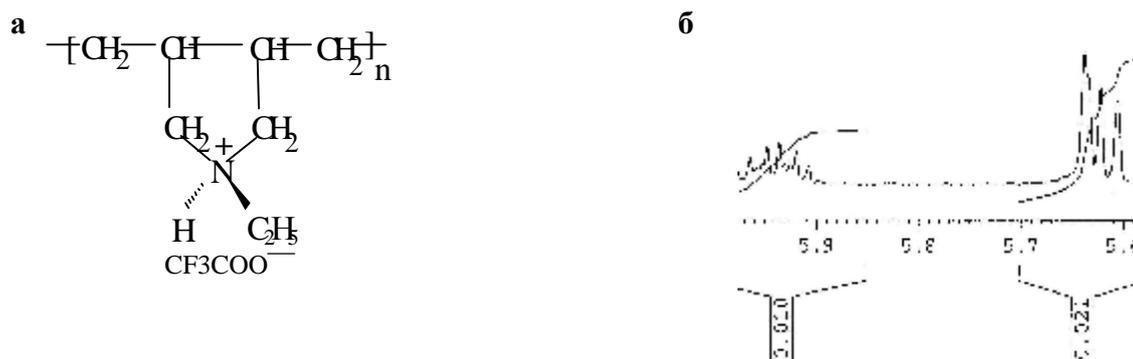


Рис. 1. Структура полученного полимера – полисоли ПДАЭАТФА (а); фрагмент спектра ЯМР ^1H ПДАЭАТФА, сигналы концевых двойных связей в области 5.6-6.0 ppm (308 К, Bruker 600) (б).

Литература

1. L.M. Timofeeva, Y.A. Vasilieva, N.A. Kleshcheva, G.L. Gromova, D.A. Topchiev. // *Int. J. Quantum.Chem.* 2002, **88(5)**, 531-541.
2. L.M. Timofeeva, Y.A. Vasilieva, N.A. Kleshcheva, G.L. Gromova, G. I. Timofeeva, A. I. Rebrov, D.A. Topchiev. // *Macromol. Chem. Phys.* 2002, **203(16)**, 2296-2304.
3. Л.М. Тимофеева, Н.А. Клещева, Ю.А. Васильева, Г.Л. Громова, Г.И. Тимофеева, М.П. Филатова. // *Высокомолек. соед. А.* 2005, **47(6)**, 916-933.
4. Л.М. Тимофеева, Н.А. Клещева. Полидиаллиламины и содержащее их дезинфицирующее средство. Патент 2272045 РФ, 2006 (приоритет от 28.09.2004).
5. Л.М. Тимофеева, Н.А. Клещева, Д.В. Логинова, А.С. Лилеев, А.К. Лященко. Влияние диэлектрических и структурных свойств растворов на полимеризационную способность мономеров ряда диаллиламмония. // *ДАН, физическая химия* 2006, **406**, 780-783.
6. Л.М. Тимофеева, Н.А. Клещева, Д.В. Логинова, А.С. Лилеев, А.К. Лященко. Влияние диэлектрических свойств и строения водных растворов диаллиламмониевых солей на их реакцию в радикальной полимеризации. // *Высокомолек. соед. Сер. А* 2008, **50**, 434-445.
7. Л.М. Тимофеева, Н.А. Клещева, А.С. Капрельянц, М.О. Шлеева. Полидиаллиламмониевые соли в качестве микобактерицидного и туберкулоцидного дезинфицирующего средства. Патент 2415679 РФ 2011 (приоритет от 13.10.2009).

КАТАЛИЗАТОРЫ ПАРОФАЗНОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ ГЛИЦЕРИНА В АКРОЛЕИН

Белоусов А.С., Данов С.М., Есипович А.Л.

*Дзержинский политехнический институт ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева»,
606026, Нижегородская обл., г. Дзержинск, ул. Гайдара, 49
artem_belousov17@mail.ru*

Сокращение запасов ископаемых ресурсов, постоянный рост их стоимости и загрязнение окружающей среды вызывают необходимость поиска новых альтернативных возобновляемых видов топлива и источников химического сырья. Наиболее перспективным топливом в ближайшее время может стать биодизельное топливо, получаемое переэтерификацией метанолом растительных масел – триглицеридов жирных кислот. При этом в качестве побочного продукта в больших количествах образуется глицерин, выход которого по отношению к выходу биодизельного топлива составляет 1/10.

За последние 15 лет только в странах Евросоюза объем производства биодизеля вырос с 200 тыс. тонн до 9 млн. тонн [1]. Такой значительный рост выпуска биодизельного топлива обусловил существенное снижение цены на глицерин на мировом рынке. Если в 1996 г. глицерин в США стоил порядка 2200 USD/т, то в настоящее время цена на глицерин составляет 200 USD/т [2].

Таким образом, становятся все более актуальными процессы переработки глицерина в ценные промышленные продукты. Разработка таких технологий не только обеспечит промышленность ценными химическими продуктами, но и позволит повысить рентабельность производства биодизельного топлива.

Одним из наиболее перспективных направлений переработки глицерина является его дегидратация в акролеин, являющийся исходным сырьем для получения ряда ценных химических продуктов, таких как акриловая кислота, акрилонитрил, аллиловый спирт. В настоящее время предлагается проводить процесс дегидратации глицерина в паровой или жидкой фазе в присутствии твердофазных катализаторов кислотного типа – цеолитов, нанесенных гетерополикислот, оксидных катализаторов [3]. Однако все предложенные катализаторы характеризуются рядом существенных недостатков, в первую очередь коротким сроком их службы.

Нами была проведена серия экспериментов по дегидратации глицерина в паровой фазе в присутствии различных катализаторов. В качестве катализаторов использовались силикагель марки КСКГ, цеолиты структуры FAU (HX, HY), структуры MFI (H-ZSM-5, TS-1) и структуры LTA (HA), твердофазная «суперкислота» $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{/SO}_4^{2-}$.

Изменение основных показателей процесса по времени в зависимости от используемого катализатора представлено в табл. 1.

Силикагель марки КСКГ обладает низкой кислотностью в основном за счет примесей оксида алюминия, концентрация кислотных центров в диапазоне $-3,0\div-8,2 \text{ Н}_0$ по шкале Гаммета составляет всего 0,01 ммоль/г. Выход акролеина с использованием силикагеля не превышал 9 % при селективности 25 %.

Использование цеолитов (концентрация кислотных центров в диапазоне $-3,0\div-8,0 \text{ Н}_0$ по шкале Гаммета составляет более 0,75 ммоль/г) в качестве катализаторов дегидратации глицерина позволяет достичь более высокого выхода и селективности образования акролеина, однако при проведении длительных процессов наблюдается их быстрая дезактивация. Селективность образования акролеина остается постоянной, а конверсия глицерина снижается более или менее линейно. Это объясняется образованием продуктов осмоления на поверхности катализатора, что приводит к уменьшению количества активных центров.

Табл. 1. Результаты испытания каталитических систем в процессе парофазной дегидратации глицерина*

Катализатор	Время, ч	Конверсия глицерина, %**	Селективность образования акролеина, %
Силикагель КСКГ	1/8	31/13	28/22
Цеолит НХ	1/8	98/79	38/40
Цеолит НУ	1/8	96/57	37/41
Цеолит НА	1/8	87/61	38/40
Цеолит H-ZSM-5	1/8	97/64	58/56
TS-1	1/8	92/88	44/46
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ /SO ₄ ²⁻	1/50	100/98	85/84

* Процесс проводили при 400⁰С и атмосферном давлении. Нагрузка на катализатор составляла 2,4 ч⁻¹.

** Конверсия глицерина и селективность определены после 1 ч проведения процесса. Данные под чертой относятся к 8 ч процесса, для Al₂O₃-ZrO₂/SO₄²⁻ - к 50 ч.

Наиболее высокую активность и стабильность из исследованных каталитических систем показал твердофазный «суперкислый» катализатор Al₂O₃-ZrO₂/SO₄²⁻. Сила «суперкислот» ZrO₂/SO₄²⁻ по шкале Гаммета, определенная индикаторным методом, составляет Н₀ < -16, что в 10000 раз выше 100 %-ной серной кислоты. Было показано, что использование данного катализатора позволяет достичь конверсии глицерина близкую к 100 % и селективности образования акролеина 85 %. При этом дезактивации катализатора после 50 часов работы не наблюдается.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что «суперкислый» катализатор на основе Al₂O₃-ZrO₂/SO₄²⁻ является эффективным катализатором парофазной дегидратации глицерина в акролеин. Можно ожидать, что аналогичные каталитические системы на основе «суперкислот» ZrO₂/SO₄²⁻ будут не менее эффективны и в других подобных процессах.

Литература

1. Интернет-сайт <http://www.ebb-eu.org>.
2. Интернет-сайт <http://www.icispricing.com>.
3. M. Pagliaro, M. Rossi, The Future of Glycerol, 2nd edn (RSC Green Chemistry Book Series), 2010, 170.

СИНТЕЗ ФТАЛОДИНИТРИЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ НАФТАЛИМИДНЫЕ ФРАГМЕНТЫ

Буков В.А., Зиминов А.В., Юрре Т.А., Рами С.М.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, С-Петербург, Московский пр., д.26
E-mail: vladimirbukov89@gmail.com*

Производные 1,8-нафталимидов являются эффективными люминофорами. Они находят применение в качестве красителей, флуоресцентных маркеров, светоизлучающих слоев, ряд производных обладает биологической активностью [1-3]. Замещенные фталодинитрилы являются наиболее важными синтонами металлофталоцианинов, обладающих огромным количеством полезных свойств, таких как фотокаталитическая активность, ге-

нерация синглетного кислорода, полупроводниковыми и люминесцентными характеристиками [4-6]. Способность к внутримолекулярному переносу энергии и фотоиндуцированному переносу электрона в 4-замещенных нафталимидах делает их перспективными заместителями для фталоцианиновых макрогетероциклов. Такие заместители могут играть роль светопоглощающей «антенны», абсорбируя свет в ближнем УФ или видимом диапазоне, с последующим переносом энергии возбуждения на центральное кольцо. Поэтому введение таких люминофоров в макрогетероциклическое кольцо должно существенно влиять на спектрально-люминесцентные характеристики замещенного фталоцианина. Совмещение нафталимидного и фталодинитрильного фрагментов может осуществляться как через арильный мостик, так и без него.

В настоящей работе были синтезированы следующие фталодинитрилы с нафталимидными фрагментами:

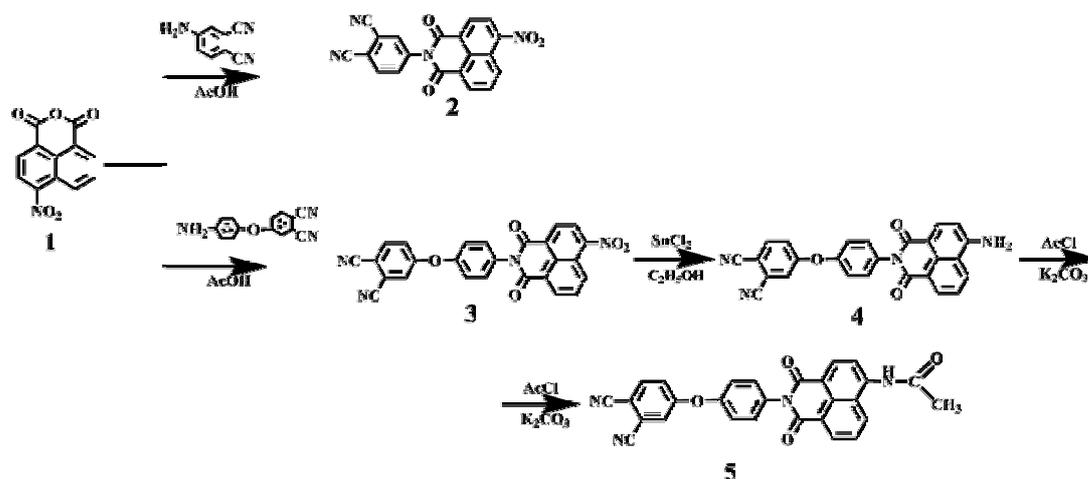


Рис. 1. Синтез замещенных фталодинитрилов с нафталимидными фрагментами.

Целевые продукты были синтезированы из 4-нитро-1,8-нафталевого ангидрида (1), который в свою очередь был получен по методике [7] из аценафтена. Далее, согласно схеме, ангидрид (1) был использован в качестве ацилирующего агента в первом случае для 4-аминофталодинитрила, а во втором для 4-(4-аминофенокси)фталодинитрила. Таким образом, нами были получены следующие замещенные фталодинитрилы: 4-нитро-N-(3,4-дицианофенил)-1,8-нафталимид (2) и 4-нитро-N-(4-(3,4-дицианофенил)оксифенил)-1,8-нафталимид (3). Выход полученных продуктов составил в первом случае 25 %, а во втором 58 %. Наличие в 4-аминофталодинитриле двух сильных акцепторных групп (-CN) значительно понижает нуклеофильные свойства аминогруппы в молекуле, что в свою очередь приводит к низкому выходу целевого соединения (2). В то же время, аминогруппа в 4-(4-аминофенокси)фталодинитриле не дезактивирована акцепторными группами (-CN), поскольку анилиновая часть молекулы связана с фталодинитрильной посредством кислородного мостика. В этом мы видим причину в разнице выходов целевых соединений (2) и (3).

Контроль реакций ацилирования осуществлялся спектрофотометрически и при помощи метода ТСХ. Так, в спектре поглощения замещенного фталодинитрила (3) ($\lambda_{\max} = 350$ нм) отсутствуют полосы поглощения, соответствующие исходным 4-(4-аминофенокси)фталодинитрилу ($\lambda_{\max} = 285$ нм) и 5-нитро-1,8-нафталевоу ангидриду ($\lambda_{\max} = 341$ нм).

Строение и степень чистоты полученных соединений были подтверждены методом ^1H ЯМР-спектроскопии. В спектрах для соединений (2) и (3) отсутствует уширенный синглет, соответствующий аминогруппе. Для 4-нитро-N-(3,4-дицианофенил)-1,8-нафталимида (2) сигнал протонов фталодинитрильного кольца смещается в область более слабого поля,

по сравнению с незамещенным 4-аминофталодинитрилом, что объясняется уменьшением донорной способности ацилированной аминогруппы. Смещение сигналов протонов нафталиimidного фрагмента сильных изменений не претерпевает, так как замена атома кислорода на атом азота существенно не влияет на смещение электронной плотности в молекуле. Для 4-нитро-N-(4-(3,4-дицианофенил)оксифенил)-1,8-нафталимида (**3**) наблюдаем небольшой сдвиг сигналов протонов фталодинитрильного кольца в область более сильного поля, по сравнению с исходным 4-(4-аминофенокси)фталодинитрилом, что объясняется донорным влиянием 4-феноксифталодинитрильного заместителя.

Следующим этапом было восстановление 4-нитро-N-(4-(3,4-дицианофенил)оксифенил)-1,8-нафталимида (**3**) в 4-амино-N-(4-(3,4-дицианофенил)оксифенил)-1,8-нафталиimid (**4**) его ацилирование хлорангидридом уксусной кислоты с получением 4-ацетиламино-N-(4-(3,4-дицианофенил)оксифенил)-1,8-нафталимида (**5**). Полученные соединения обладают голубой (**4**) и зеленой (**5**) фотолюминесценцией. Их строение подтверждено методом ^1H ЯМР-спектроскопии, а чистота данными ТСХ.

На основе полученных фталодинитрилов (**2**, **5**) планируется дальнейший синтез металлофталоцианинов и изучение их спектральных характеристик как в растворе, так и полимерных матрицах, а также исследование возможности применения полученных соединений в качестве светоизлучающих слоев, материалов для преобразования солнечного света и фотодинамической терапии рака.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 11-02-00162а.

Литература

1. V. B. Vojinovic, I. P. Panova, *Dyes and Pigments*, 2007, **74**, 551.
2. G. Ding, Z. Xu, G. Zhong et al., *Res. Chem. Intermed.*, 2008, **34**, 299.
3. A. Misra, M. Shahid, P. Dwivedi, *Monatsh. Chem.*, 2009, **140**, 1209.
4. C. A. Barker, X. Zeng, S. Bettington et al. *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 6710.
5. Y. Liu, H. Lin, X. Li et al. *Inorg. Chem. Com.*, 2010, **13**, 187.
6. E. A. Lukyanets, V. N. Nemykin, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2010, **14**, 1.
7. M. Okazaki, Y. Suhara, S. Uemura et al. *J. Soc. Organ. Synth. Chem., Jpn.*, 1956, **14**, 455.

СИНТЕЗ 3-ТОЗИЛПИРИДИН-2(1H)-ОНОВ НА ОСНОВЕ N-(3-ОКСОАЛКЕНИЛ)АМИДОВ

Гончаров Д.С., Фисюк А.С.

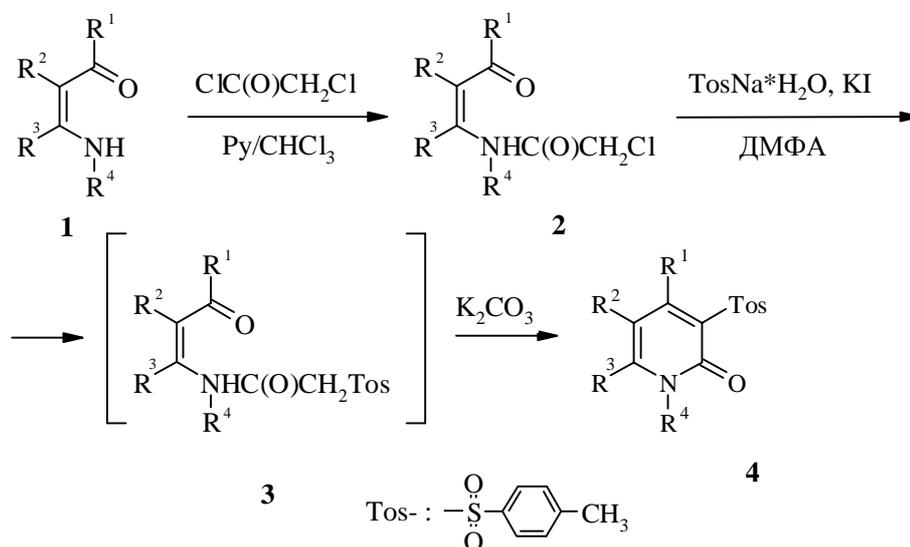
ФГБОУ ВПО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского», 644077, г. Омск, проспект Мира, д. 55а
E-mail: goncharov@chemomsu.ru

N-(3-Оксоалкенил)амиды являются перспективными интермедиатами для синтеза 3-замещенных пиридин-2(1H)-онов. Ранее мы сообщали о возможности получения 3-S-гетарил, amino-, фенил-, и тозилпиридин-2(1H)-онов на их основе [1-3].

Возможность синтеза 3-тозилпиридин-2(1H)-онов была показана нами на единственном примере.

С целью выявления синтетических возможностей метода мы изучили превращения серии енаминокетонов **1** в пиридоны **4**. Для этого ацилированием енаминокетонов **1** были получены N-(3-оксоалкенил)амиды **2**, которые вводились в реакцию с *n*-

толуолсульфинатом натрия в диметилформамиде в присутствии поташа и каталитических количеств йодида калия. Образующиеся в результате нуклеофильного замещения тозил-ацетамида **3** подвергались внутримолекулярной циклизации под действием карбоната калия до 3-тозилпиридин-2(1H)-онов **4**. Предложенные нами условия позволяют проводить циклизацию N-(3-оксоалкенил)амидов **2** без выделения промежуточных соединения **3**.



Высокие и средние выходы на каждой стадии, легкость выделения продуктов, доступность исходных соединений, универсальность делают данный метод синтеза 3-тозилпиридин-2(1H)-онов синтетически перспективным.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №11-03-00338a)

Литература

1. Д. С. Гончаров, А. С. Костюченко, А. С. Фисюк, *ХГС*, 2009, 1005.
2. А.С. Фисюк, Ю.П. Богза, Н. В. Поендаев, Д.С. Гончаров, *ХГС*, 2010, 7, 1044.
3. Фисюк А.С., Гончаров Д.С. *Вестник Омского университета*, 2011. № 2, 122.

ВЛИЯНИЕ НАНОДИСПЕРСНОГО КОРУНДА НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИТЬЕВОГО ПОЛИУРЕТАНА ГОРЯЧЕГО ОТВЕРЖДЕНИЯ

Горбунов Ф.К., Полубояров В.А., Байкина Л.К., Волоскова Е.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Россия, Новосибирск, 630128, ул. Кутателадзе, д. 18.

Полиуретановые эластомеры являются весьма универсальным материалом, благодаря своим исключительным прочностным свойствам они применяются везде, где от материала требуется стойкость к истиранию, повышенная прочность и эластичность, высокое сопротивление к раздиру, сочетание пластичности с твердостью. Применение полиуретанов горячего расплава ограничено вследствие более низкой механической прочности относительно полиуретанов холодного отверждения [1]. Поэтому повышение данного показателя

полиуретанов является весьма актуальной задачей, которая осуществляется за счет его модификации.

В настоящей работе предложен физический способ модификации полиуретанов горячего расплава, путем введения нанодисперсных керамических частиц корунда в состав полимера на стадии его синтеза. Применение данного вида наполнителя актуально тем, что он является химически инертным (нетоксичными), экологически безопасными. Кроме того, данный компонент – это доступный, дешевый материал, применение которого дает возможность варьирования свойств полиуретанового материала в широких пределах, а так же получение полимера с комплексом заданных свойств.

Введение керамического наполнителя в количестве 0,001 % приводит к улучшению прочностных характеристик модифицированного литьевого полиуретана: происходит увеличение плотности, удлинения при разрыве более 8 %, предел прочности данного образца на испытательной машине РТ-250М-2 определить не удалось в связи с нехваткой рабочего хода оборудования. Полученный результат связан с тем, что происходит гомогенное распределение керамического наполнителя в объеме образца, выступающих в качестве центров (зародышей) полимеризации полимера. Такое распределение ведет к увеличению однородности структуры, соответственно, и усилению межмолекулярного взаимодействия между макромолекулами полимера.

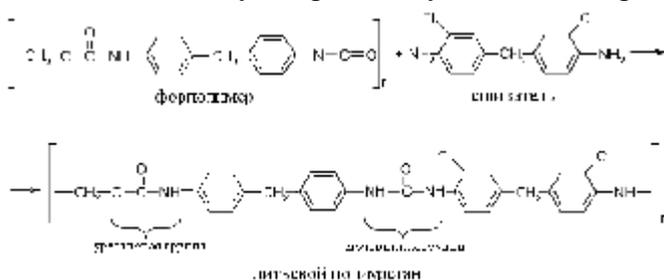


Рис. 1. Схема синтеза литьевого полиуретана на основе форполимера СКУ ПФЛ-74 и отвердителя уретановых преполимеров МОСА.

При добавлении отвердителя в форполимер происходит их химическое взаимодействие, и образование так называемых сшивок между молекулами полимера (рис. 1). Однако вследствие того, что используемые реагенты плохо смачиваются друг с другом возможно образования их глобул. Таким образом, удельная поверхность взаимодействия реагентов уменьшается и максимальной степени протекания реакции невозможно достигнуть, т.е. невозможно достигнуть максимального процента сшивки. В результате полученная система (полиуретан) обладает неоднородной структурой, вследствие присутствия непрореагировавшего мономера.

Введение керамического модификатора приводит к тому, что при механическом перемешивании, твердые частицы наполнителя разрушают образовавшиеся глобулы, тем самым увеличивая удельную поверхность взаимодействия форполимера с отвердителем и число сшивок. Структура такого полимера получается более однородной.

Влияние керамического наполнителя на структуру полимера хорошо демонстрирует дифференциальный термический анализ образцов (рис. 2). При разложении исходного полиуретана (рис. 2, кривая 1) наблюдается эндотермический эффект, связанный с испарением низкомолекулярных непрореагировавших реагентов, что доказывает их наличие в образце и отсутствие однородности структуры. При терморазложении модифицированного полиуретана (рис. 2, кривая 2) наблюдается экзотермический эффект, связанный с разрушением лишь однородного по составу и структуре полимера.

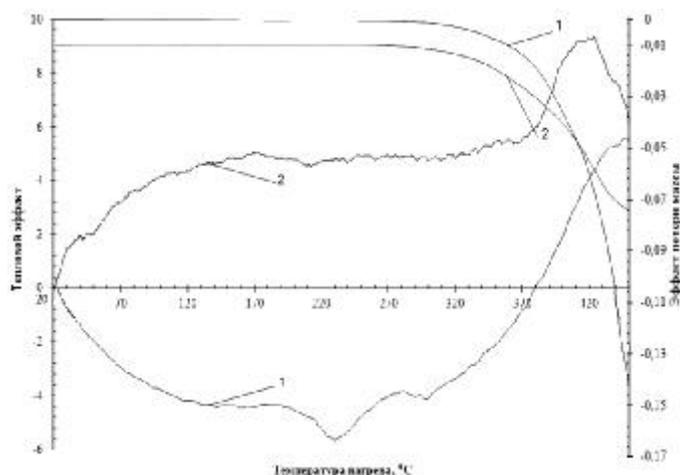


Рис. 2. Кривые ДТА разложения: 1 – немодифицированного и 2 – модифицированного 0,001 нанодисперсным корундом образцов литевых полиуретанов.

Было установлено, что нанодисперсные керамические частицы корунда, со средним размером частиц ($41,15 \pm 0,62$) нм введенные в полиуретан горячего отверждения в количестве 0,001 приводят к улучшению его физико-механических показателей (увеличение плотности, удлинения при разрыве и др.), за счет полного взаимодействия исходных компонентов и образования более однородной структуры.

Литература

1. Плате П. Новые разработки в области полиуретановых эластомеров горячего отверждения. МДИ-преполимеры, сшиваемые аминами, предлагают новые возможности. Полиуретановые технологии. – 2008. – №1 (14). – М.: Полипринт. – С. 37.

ФОСФОРИЛИРОВАННЫЕ БИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛОВ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

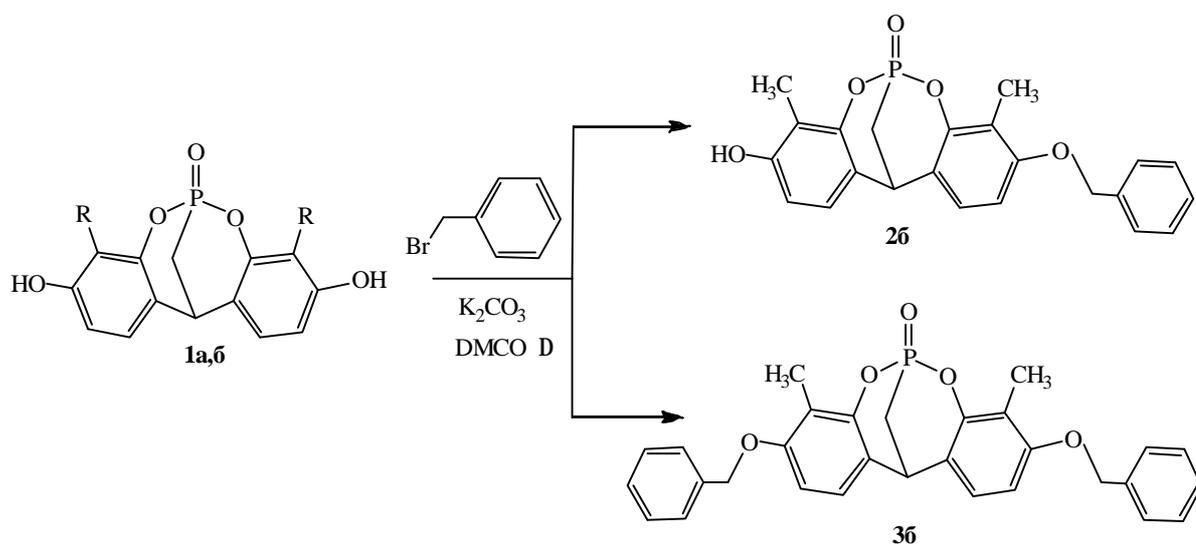
Далматова Н.В.^а, Садыкова Ю.М.^б, Бурилов А.Р.^б, Бухаров С.В.^а

^аКазанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Казань, ул.К.Маркса, 68

^бФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, Россия,
420088, Казань, ул. Акад. Арбузова, 8 E-mail: nvdalmatova@mail.ru

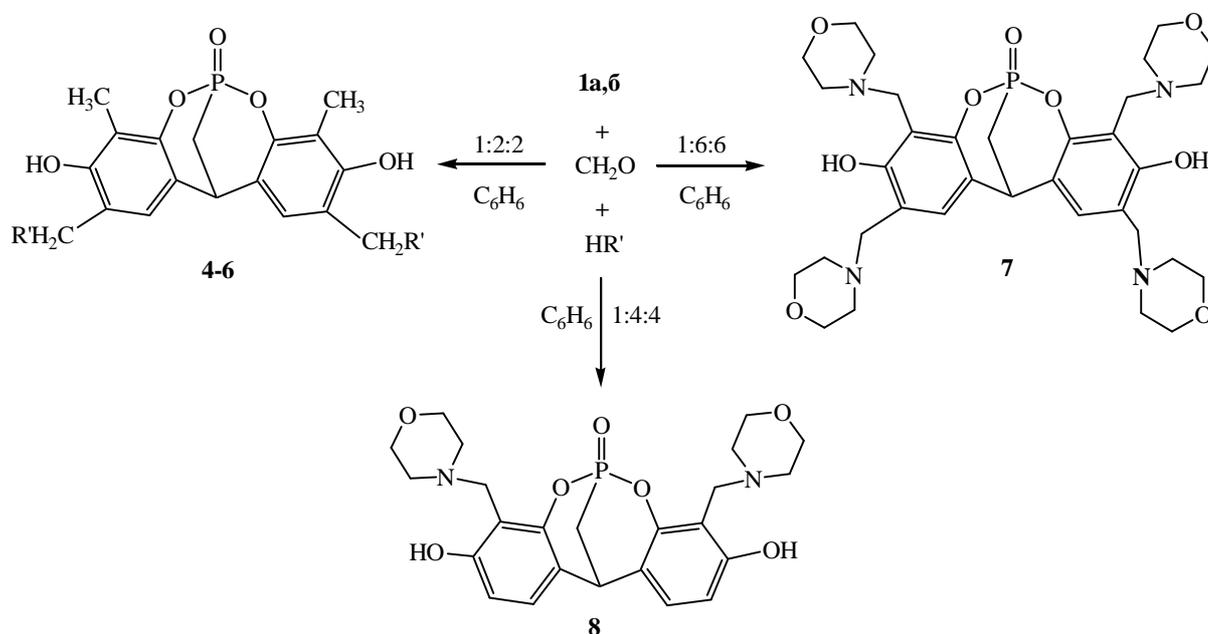
Ранее нами получены бициклические соединения фосфонатного строения **1а,б** путем взаимодействия 2-этоксивинилдихлорфосфоната с резорцином и его производными в среде толуола в присутствии трифторуксусной кислоты и предложен механизм данной реакции^{1,2,3}. Следует отметить, что полученные соединения имеют несколько потенциальных реакционных центров, вследствие чего представляют интерес для дальнейшей модификации с целью синтеза новых макроциклических структур.

Реакция бициклического фосфоната на основе 2-метилрезорцина **1б** с бромистым бензилом позволяет селективно замещать атом водорода по одной или по двум гидроксильным группам.



R=H (a); CH₃ (б)

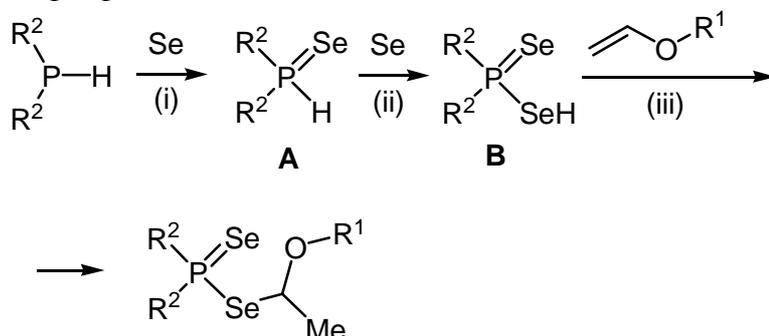
Взаимодействие бициклических соединений **1a** и **1б** с параформом и вторичными аминами (реакция Манниха) приводит к образованию фосфонатов **4-7** с аминосодержащими фрагментами в *орто*-положении ароматического кольца. В результате конденсации бициклического фосфоната **1a** с морфолином при соотношении исходных реагентов 1:4:4 найдено необычное направление реакции, приводящее к соединению **8**, в котором морфолиновый фрагмент находится в *орто*-положении по отношению к P=O-группе. Данная реакция представляет особый интерес, поскольку реакция Манниха протекает преимущественно в *орто*-положении ароматического кольца.



R'=N (4); N(C₂H₅)₂ (5); N (6)

Структура и состав полученных соединений подтверждены методами спектроскопии ЯМР ¹H, ³¹P, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа. Строения соединений **3б**, **4**, **5** установлены методом рентгеноструктурного анализа.

Схема образования 1-(органилокси)этилдиселенофосфинатов включает следующие стадии. Вторичный фосфин окисляется элементарным селеном, образуя вторичный фосфинселенид **A** (i), который затем реагирует со вторым эквивалентом селена с образованием диселенофосфиновой кислоты **B** (ii). Последующее электрофильное присоединение кислоты **B** к электрононасыщенной двойной связи винилового эфира по правилу Марковникова дает эфиры диселенофосфиновых кислот (iii).



Таким образом, реакция виниловых эфиров, вторичных фосфинов и селена открывает новый удобный подход к синтезу неизвестных ранее эфиров диселенофосфиновых кислот с редкими селеноацетальными функциями.

Научный руководитель: академик Трофимов Б. А.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №11-03-00334).

Литература

1. A. V. Artem'ev, N. K. Gusarova, S. F. Malysheva, B. A. Trofimov, *Org. Prep. Proc. Int.* 2011, **43**, 381.
2. Б. А. Трофимов, Н. К. Гусарова, *Успехи химии* 2007, **76**, 550.
3. B. A. Trofimov, N. K. Gusarova, *Mendeleev Commun.* 2009, 295.
4. B. A. Trofimov, N. K. Gusarova, A. V. Artem'ev, L. A. Oparina, N. A. Kolyvanov, S. F. Malysheva, O. V. Vysotskaya, B. A. Trofimov, *Synthesis* 2012, 431.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ КОНТУРЕ С РОТОРНО-ПУЛЬСАЦИОННЫМ АППАРАТОМ

Кухленко А.А.
ak-79@rambler.ru

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

Растворение является одним из наиболее распространенных процессов в современной химической технологии. В связи с этим исследования направленные на создание нового или повышение эффективности имеющегося технологического оборудования, а также разработка научно обоснованных методов расчета такого оборудования с целью установления основных кинетических зависимостей процесса растворения, являются актуальными.

В настоящее время к числу перспективного оборудования для интенсификации процесса растворения относят роторно-пульсационный аппарат (РПА). В нем процесс интенсивного растворения протекает одновременно с процессом измельчения растворяемого дисперсного материала. В результате такого воздействия на обрабатываемую среду ско-

рость растворения значительно увеличивается, однако, в настоящее время методы расчета процесса растворения, осложненного измельчением растворяемого дисперсного материала, отсутствуют в отечественной и зарубежной литературе.

В связи с этим настоящая работа посвящена разработке математического описания и экспериментальному исследованию процесса растворения в технологическом контуре с РПА.

Модельная схема установки с циркуляционным технологическим контуром состоит из емкостного аппарата, РПА и соединительных трубопроводов, и может быть представлена так, как показано на рис. 1.

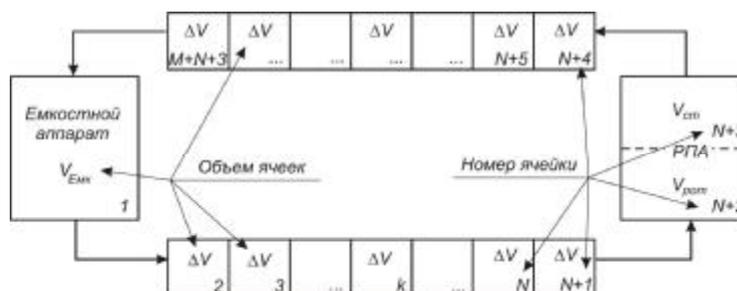


Рис. 1. Модельная схема технологического контура с РПА

Для такой модельной схемы предполагалось, что ячейки емкостного аппарата и РПА работают в режимах близком к аппарату идеального смешения, а соединительные трубопроводы работают в режимах близком к аппарату идеального вытеснения. При прохождении через радиальный зазор между камерой ротора и полостью статора РПА нерастворенные частицы дисперсного материала подвергаются механическому измельчению. Для решения такой задачи были записаны уравнения переноса массы по ячейкам схемы как в растворенном, так и в нерастворенном состоянии. Составлены зависимости описывающие изменение дисперсного состава нерастворенных частиц по ячейкам схемы с течением времени.

Дисперсный состав без учета процесса растворения при переходе массы из камеры ротора в камеру статора РПА будет определен согласно [1]:

$$j_{N+3}(x) = \int_0^{x_{\max}} j_{N+2}(u) \cdot a(u) \cdot y(u) du + a(x) j_{N+2},$$

где $a(u)$ – вероятность разрушения частицы размером u , $y(u)$ – нормированное распределение Розина–Рамлера, определяющее размеры частиц, получаемых в результате механического измельчения.

Для расчета кинетики растворения в любой k -ой ячейке использовалась модифицированная математическая модель растворения полидисперсного материала, предложенная в [2].

Была проведена серия экспериментов по растворению салициловой и бензойной кислот квалификации «Ч». Растворение проводили в дистиллированной воде. В качестве варьируемых параметров при обработке указанных сред были температура t , расход Q обрабатываемой среды и радиальный зазор d между ротором и статором РПА.

Сравнение результатов математического моделирования с экспериментальными данными показали хорошую сходимость. Некоторые из экспериментов представлены на рис. 2.

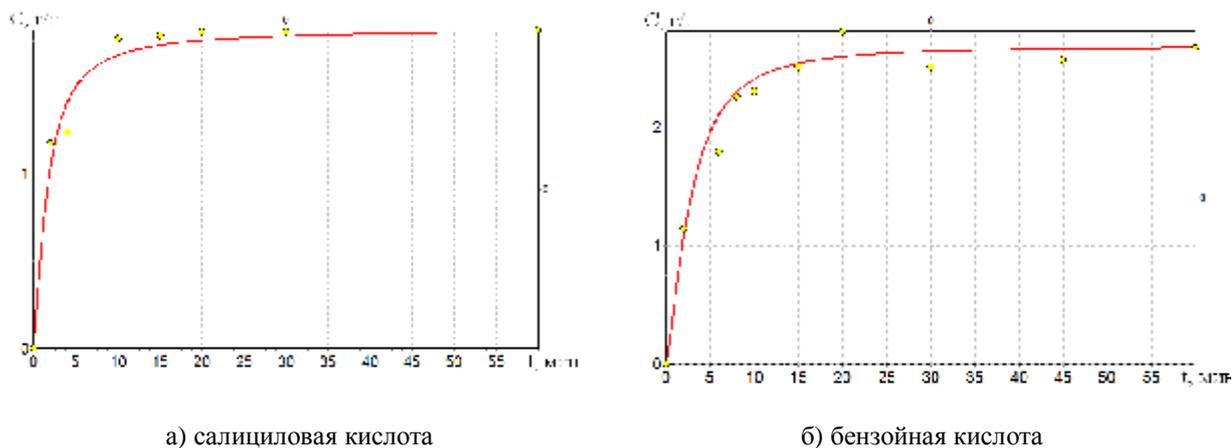


Рис. 2. Сравнение теоретической и экспериментальной кинетики растворения в технологическом контуре (параметры обработки в представленных результатах: $t=20^{\circ}\text{C}$; $Q=3,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$; $d = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$)

Адекватность математической модели оценивалась по критерию Фишера. Относительная погрешность при расчете кинетики не превышает 5%.

Таким образом, предложенная математическая модель пригодна для описания процесса растворения, осложненного измельчением частиц растворяемого полидисперсного материала в технологическом контуре с РПА.

Литература

1. Кухленко А.А., Василишин М.С., Орлов С.Е., Иванова Д.Б. *Ползуновский вестник*, 2010, № 3, 180.
2. Аксельруд, Г.А, Молчанов, А.Д. Растворение твердых веществ // М: Химия, 1977, 272 с.

ПОЛУЧЕНИЕ АНТИАДГЕЗИОННЫХ И АНТИПРИГАРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИИ И ЕГО СПЛАВАХ

Михалицын А.А.^а, Фукс С.Л.^а, Хитрин С.В.^а

*^а ФГБОУ ВПО «Вятский государственный университет», кафедра ТЗБ
610000 г. Киров, ул. Московская, 36*

Фторопласты – полимеры с уникальными свойствами, в том числе, обладающие стойкостью к химическому и биологическому воздействию, имеющие самый широкий интервал температур эксплуатации и низкой адгезией [1]. Однако высокая стойкость и специфика переработки фторполимеров приводят к значительному накоплению производственных и эксплуатационных отходов, в т.ч. маточных растворов производства фторполимеров, которые в настоящее время сбрасываются в водоохраной зоне водозабора г.Кирова в количестве до 6 м^3 на тонну произведенного фторполимера. В то время как содержащиеся в маточных растворах перфторорганические вещества обладают канцерогенным и мутагенным действием. Таким образом, применение крупнотоннажных отходов производства и потребления фторопластов является актуальной задачей [2].

Осаждение отходов фторополимеров в процессе образования оксида алюминия на аноде может позволить получить новое равномерное по толщине и хорошо сцепленное с

основой композиционное электрохимическое покрытие (КЭП) с высокими эксплуатационными свойствами.

В результате электрохимического нанесения покрытия при оптимальных условиях 4,1 - 4,6 А/дм³ в щавелевокислом электролите при длительности процесса 30 мин. получается равномерное по толщине оксидное покрытие, имеющее пористую поверхность. Заполнение пор осуществляется суспензией Ф-4Д, которая напыляется на анодированные поверхности. Для придания конечных свойств детали термообрабатываются [3].

Полученное покрытие обладает антинакипными и антипригарными свойствами.

Зависимость увеличения удельной массы накипи на поверхности алюминиевых трубок с различной подготовкой поверхности от времени нахождения в кипящей воде с жесткостью, превышающей в 5 раз умеренную жесткость водопроводной воды. Для КЭП оксид алюминия – фторполимер с увеличением времени масса оседающей накипи на поверхности покрытия увеличивается незначительно, в то время как для образца без нанесения покрытия, наблюдается значительный привес массы накипи.

Гистограммы антипригарных свойств покрытий при давлении на поверхность полиэтиленовой пленки 2 кг/дм² и температуре 180 °С в течение 20 с представлены на рисунке 1.

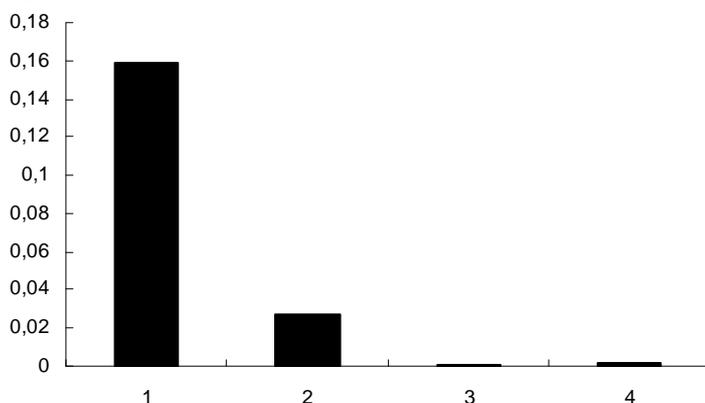


Рис.1 Масса полиэтилена на покрытиях под давлением 2 кг/дм²

- 1 – покрытие, нанесенное в щавелевокислом электролите без добавления фторполимеров,
- 2 – покрытие, нанесенное в щавелевокислом электролите, содержащем суспензию Ф-4Д,
- 3 – покрытие, нанесенное в щавелевокислом электролите, содержащем суспензию Ф-4МД,
- 4 – покрытие, нанесенное в щавелевокислом электролите, содержащем МР Ф-4Д

Можно сделать вывод, что наибольшее количество полиэтилена под давлением после проведения опыта на определение антипригарных свойств прикрепилось к покрытию, нанесенному в щавелевокислом электролите без добавления ПТФЭ, наименьшее – при использовании жидких отходов производства фторполимеров - МР Ф-4Д и к покрытию, нанесенному с суспензией Ф-4МД.

Микротвердость представленных покрытий приведена в таблице 1.

Таблица 1. Микротвердость КЭП оксид алюминия-фторполимер

№ покрытия (по рис.1)	Плотность тока, А/дм ²	Микротвердость по Виккерсу,
1	4,6	144,181
2	4,3	119,723
3	4,6	118,553
4	4,1	164,170

Из таблицы видно, что с добавлением суспензии фторполимера микротвердость покрытий падает примерно на 20%, что связано с включением в покрытие фторполимера.

Данный способ формирования КЭП оксид алюминия – фторполимер с применением суспензий фторопластов и маточных растворов их получения позволяет получить долговечное покрытие, обладающее повышенными защитными антифрикционными и антипригарными свойствами, работающее в большом интервале температур.

Литература

1. Бузник В.М. Состояние отечественной химии фторполимеров и возможные перспективы развития / В.М. Бузник // Российский химический журнал (ЖРХО им. Д.И. Менделеева). – 2008. – Т.52, №3. – с.7-12.
2. Хитрин С.В., Фукс С.Л., Девятерикова С.В., Захаров В.Ю., Родников С.Н. Экологические проблемы переработки отходов фторопластов // Теоретическая и прикладная экология. – 2011. – №1.
3. Фукс С.Л., Михалицын А.А., Хитрин С.В., Селезенева Е.А., Филатов С.Ю. Использование суспензий и отходов производства фторопластов при анодировании алюминия // Бутлеровские сообщения. 2011. Т.26. №10. с. 50-55.

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ 8-ГИДРОКСИ-6,7-ДИФТОР-2-СТИРИЛХИНОЛИНОВ

Т.В. Ступина,^а Н.А. Малых,^а Э.В. Носова,^а Г.Н. Липунова,^б В.Н. Чарушин^б

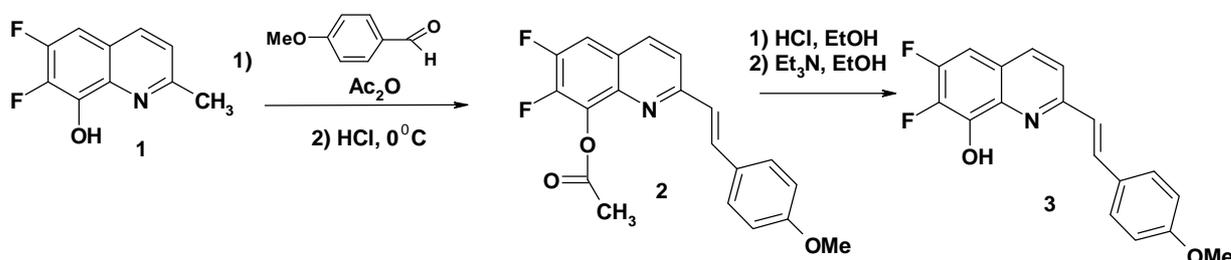
^аУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002 Екатеринбург, ул. Мира 19

^бИнститут органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,
620219 Екатеринбург, ул. С. Ковалевской 22

8-Гидроксихинолин, его производные и особенно металлохелаты на их основе стали объектом пристального внимания исследователей с момента опубликования первых данных по электролюминесценции комплекса алюминия с 8-гидрокси-хинолином, который обладает термической устойчивостью, высокой эффективностью зеленой люминесценции, достаточно хорошей электронной мобильностью [1].

Имеется ограниченное число работ, в которых описывается влияние атома фтора в различных положениях хинолина на характеристики люминесценции в 8-гидрокси-хинолиновых комплексах металлов [2]. Специфические свойства атома фтора приводят к повышению электронной мобильности, устойчивости на воздухе, низкой температуре сублимации и уширению энергетической щели 8-гидроксихинолиновых комплексов металлов. Описана модификация хинолинового лиганда за счет увеличения длины сопряжения введением заместителей в положение 2 или 4 стирильных фрагментов.

Нами синтезированы и изучены новые производные 8-оксихинолинов, содержащие и атомы фтора, и стирильный фрагмент в положении 2, а также их комплексы Zn(II). Производные **2** и **3** находятся в *транс*-форме, о чем свидетельствуют дублеты протонов этенового фрагмента при 7.23-7.24 и 7.72-8.08 м.д. с КССВ 16.1-16.3 Гц в растворе DMSO-d₆.



Комплекс Zn(II) был получен при взаимодействии лиганда **3** с ацетатом цинка в молярном соотношении 2:1 в этаноле при нагревании. Спектр ЯМР ¹H комплекса характеризуется отсутствием сигнала ОН-группы, а также смещением сигналов протонов Н⁴ и Н³ пиридинового цикла в слабое поле по сравнению с сигналами соответствующего лиганда **3**, и смещением сигналов протона бензольного кольца Н⁵ в сильное поле. Обсуждаются фотофизические свойства лиганда **3** и его комплекса Zn(II).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 11-03-00718).

Литература

1. C.W. Tang, S.A. Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.* 1987, **51**, 913.
2. Y.W. Shi, M.M. Shi, J.C. Huang et al, *Chem. Commun.* 2006, 1941.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ КОНТУРЕ, СОДЕРЖАЩЕМ РОТОРНО-ПУЛЬСАЦИОННЫЙ АППАРАТ

Орлов С.Е., Кухленко А.А.

*Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН
659322, Алтайский край, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1
serpp@mail.ru*

Одним из основных направлений развития современной химической промышленности является поиск высокоэффективной аппаратуры для проведения различных процессов. Так, для интенсификации многих массообменных процессов могут применяться аппараты роторно-пульсационного типа (РПА), в которых активные гидродинамические режимы воздействия на сырьё сочетаются с его измельчением, что способствует значительному ускорению процесса. Однако, для эффективного внедрения таких аппаратов и выбора оптимальных параметров их работы необходимы научно обоснованные и экспериментально подтверждённые методики расчёта всего технологического процесса. Вследствие этого, разработка и реализация, а также экспериментальная проверка математической модели, позволяющей проводить расчёты процесса экстракции в технологическом контуре с РПА, представляется актуальной задачей.

Целью данной работы является разработка математической модели процесса экстракции в аппарате роторно-пульсационного типа, включённого в циркуляционный технологический контур, с учётом измельчения сырья рабочими органами аппарата.

Типовая технологическая схема включения РПА состоит из ёмкостного аппарата и РПА, соединённых патрубками в замкнутый циркуляционный контур. В математической модели ёмкостной аппарат рассматривался как аппарат идеального смешения, соединительные патрубки – как аппараты идеального вытеснения, а РПА – как последовательно соединённые аппараты идеального смешения, количество которых равно количеству ступеней РПА. Исходя из этого были построены соотношения, позволяющие определять распределение частиц по размерам в каждом аппарате в любой момент времени. Исходными данными для этих соотношений являются начальное распределение частиц по размерам, объёмы аппаратов, средний объёмный расход жидкости по контуру, а также время дозировки сырья.

Рассмотрим процесс извлечения вещества из пористых сфер. Часть объёма внутри такой частицы, ограниченная радиусом r_0 , содержит извлекаемое вещество в твёрдом состоянии и его насыщенный раствор в порах. В области от r_0 до поверхности частицы извлекаемое вещество присутствует только в растворённом виде. В процессе экстракции часть твёрдого извлекаемого вещества растворяется, в результате чего граница r_0 смещается к центру частицы. Используя за основу зависимости, приведённые в [1], была построена система дифференциальных уравнений, позволяющая рассчитать кинетику извлечения вещества из пористых сфер заданного размера R с учётом внешнедиффузионного

сопротивления. Для численного решения полученной системы проводилась дискретизация по времени с фиксированным шагом Δt , дифференциальное уравнение решалось методом Рунге-Кутты четвёртого порядка. Одним из недостатков модели, описанной в [1], является то, что концентрация извлекаемого вещества в основном объёме жидкости принимается постоянной. Для устранения этого недостатка пересчёт концентрации производился на каждом шаге по времени. Для учёта полидисперсности сырья, исходное распределение частиц по размерам разбивалось на отдельные фракции с фиксированным шагом по радиусу. Расчёт кинетики экстракции проводили отдельно для каждой фракции, а итоговая масса извлечённого вещества находилась суммированием масс, выделяемых из всех фракций.

В основе математического описания процесса измельчения материала лежит методика, описанная в [2]. При этом принималось, что распределение частиц по размерам, поступающих на вход каждой ступени РПА, сначала подвергается измельчению, а затем складывается с распределением, уже присутствующим в аппарате. Для определения положения границы r_0 при измельчении частиц рассчитывалось общее массосодержание частиц, при этом предполагалось, что масса извлекаемого вещества в частицах прямо пропорциональна массе измельчённых частиц. То есть, какая доля массы вещества переходит при измельчении из фракции а во фракцию б, точно такая же доля извлекаемого вещества переходит из фракции а во фракцию б. Зная изменённое массосодержание частиц, новое положение границы r_0 определяли путём нахождения обратной функции методом дихотомии. Аналогичную процедуру применяли при сложении двух распределений частиц по размерам с различными значениями r_0 в соответствующих фракциях.

Проверка адекватности разработанной математической модели проводилась по результатам экспериментов по экстракции инулина из клубней топинамбура. Часть графиков для сравнения экспериментальных и расчётных данных приведена на рис. 2.

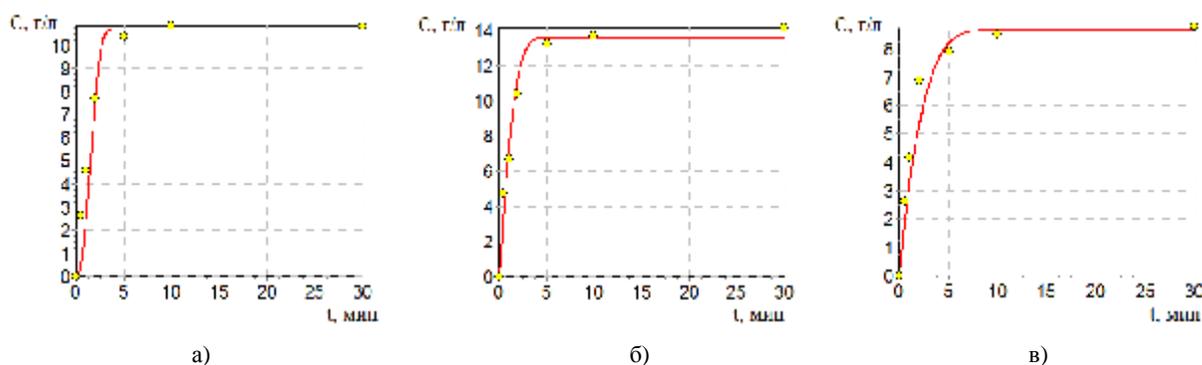


Рис. 1. Сравнение экспериментальных и расчётных данных для различных зазоров d между ротором и статором РПА: а) $d=0,1$ мм; б) $d=0,5$ мм; в) $d=1,0$ мм

Адекватность оценивалась по критерию Фишера. Расчётное значение критерия Фишера составило 1,255. Тогда как табличное значение для уровня значимости 0,05 составляет 1,451. Так как расчётное значение критерия Фишера меньше табличного, следовательно, разработанная математическая модель адекватно согласуется с экспериментальными данными.

Литература

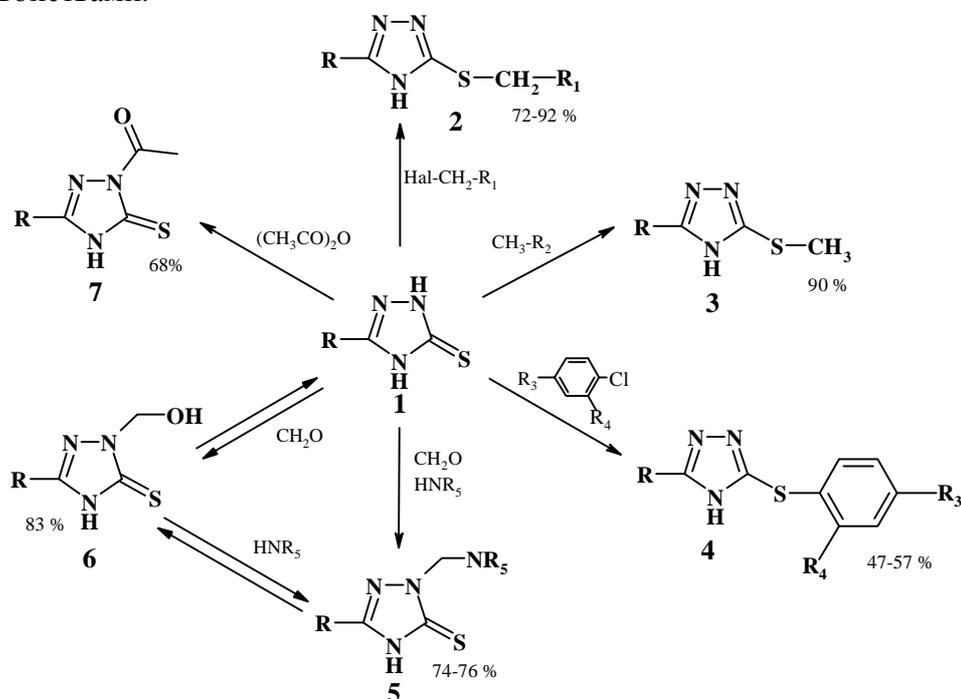
1. Островский Г.М. и др. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий. Ч.П. – СПб.: НПО «Профессионал», 2006, 2007 – 916 с., ил
2. Кухленко А.А., Василишин М.С., Орлов С.Е., Иванова Д.Б. *Ползуновский вестник* 2010, № 3, 180

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ТИОНОВ С РАЗЛИЧНЫМИ МОНОЭЛЕКТРОФИЛАМИ

А. А. Ржевский, Е. М. Алов, Н. П. Герасимова, Е. В. Жихарев, Е. А. Зайчикова, Г. А. Плотников

*Ярославский государственный технический университет,
150023, г. Ярославль, Московский пр-т 88
rzhevskiyaa@ystu.ru*

Разработка методов получения новых производных 1,2,4-триазол-3-тионов является актуальной задачей, так как эти соединения обладают широким спектром физиологической активности: противовирусной, бактерицидной, анальгетической, сосудорасширяющей, противоопухолевой и др. Эти соединения используются как высокоэффективные добавки к фотоматериалам, а также в качестве ингибиторов коррозии цветных металлов и сплавов на их основе. Они обладают фунгицидными, инсектицидными и гербицидными свойствами.



$\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$

2: $\text{Hal} = \text{Cl}$: $\text{R}_1 = \text{-CH}_2\text{C(O)OCH}_3$ (a); $\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (b); $\text{Hal} = \text{Br}$: $\text{R}_1 = \text{-CH=CH}_2$ (c), $\text{-CH}_2\text{C(O)C}_6\text{H}_5$ (d);

3: $\text{R}_2 = \text{I}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{O}$;

4: $\text{R}_3 = \text{NO}_2$, $\text{R}_4 = \text{H}$ (a); $\text{R}_3 = \text{H}$, $\text{R}_4 = \text{NO}_2$ (b);

5: $\text{NR}_5 = \text{N}$ (a); N (b).

Ранее нами был разработан удобный метод синтеза 5-замещенных-1,2,4-триазол-3-тионов циклодегидратацией тиосемикарбазидов в щелочной среде [1]. Данная работа является продолжением исследований [2, 3], направленных на получение новых производных 1,2,4-триазол-3-тионов с потенциальными практически полезными свойствами

Как известно, в молекуле 1,2,4-триазол-3-тионов в зависимости от природы атакующего реагента и условий реакции в роли нуклеофильного центра могут выступать как экзоциклический атом серы, так и эндоциклические атомы азота. Выбрав в качестве модельного соединения 5-(4-метилфенил)-2,4-дигидро-3H-1,2,4-триазол-3-тион **1**, мы исследовали его реакции с различными моноэлектрофилами: бромистым аллилом, хлористым бензилом, метиловым эфиром монохлоруксусной кислоты, фенацилбромидом, йодистым ме-

тилом и метиловым эфиром бензолсульфоокислоты, *n*- и *o*- нитрохлорбензолами, формальдегидом и вторичными аминами, уксусным ангидридом. В результате был получен ряд новых S- и N- производных 1,2,4-триазол-3-тионов **2-7**, выбраны условия их получения с хорошими выходами.

Структура вновь синтезированных соединений подтверждена спектральными характеристиками.

Литература

1. С. М. Головлева, Ю. А. Москвичев, Е. М. Алов, Д. Б. Кобылинский, В. В. Ермолаева, *ХГС* 2001, **9**, 1201;
2. И. Г. Абрамов, А. В. Смирнов, Н. П. Герасимова и др., *ХГС* 2005, **2**, 270;
3. А. А. Ржевский, А. С. Власов, Е. М. Алов, Н. П. Герасимова, О. С. Козлова, А. С. Данилова, *Изв. вузов. Химия и хим. технология* 2011, **9**, 107.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ФТОРПОЛИМЕРОВ И ФТОРУГЛЕРОДОВ В ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ЦИНК-ФТОРПОЛИМЕР (ФТОРУГЛЕРОД)

Рязанцева Е.А.^а, Фукс С.Л.^а, Хитрин С.В.^а

^аФГБОУ ВПО «Вятский государственный университет»

Современный уровень материального потребления требует квалифицированного вовлечения в промышленное производство вторичных материальных ресурсов, в том числе неиспользуемых производственных отходов. Эта проблема неразрывно связано с разработкой и освоением безотходных и экологически чистых ресурсосберегающих технологий, внедрение которых позволяет получить значительных технико-экономический, экологический и социальный эффект в различных отраслях современного производства. Одной из таких проблемных областей является производство фторполимеров и фторированных углеродов.

Процесс получения фторполимеров и фторированных углеродов (ФУ) сопровождается образованием значительного количества как жидких, так и твердых отходов, переработка которых затруднена из-за сложности их термической, биологической, химической стойкости и возможности образования при утилизации токсичных веществ. Разработка технологий утилизации таких отходов является актуальной научно-технической задачей.

Жидкие отходы производства фторполимеров – маточные растворы (МР), представляющие водные смеси органических и неорганических соединений, а также частиц полимера с различной молекулярной массой.

К отходам производства ФУ относятся смеси, загрязненные исходными веществами, трудноразделяемые по фазовому и морфологическому составам и др.

Одним из возможных путей применения МР и отходов ФУ является использование их в процессах получения композиционного электрохимического покрытия (КЭП) [1] цинк-фторполимер и цинк-ФУ.

В качестве объектов изучения использовались промывные воды реакторов процессов получения фторкаучуков СКФ-26 - МР СКФ-26, СКФ-32 – МР СКФ-32, суспензии Ф-4Д – МР Ф-

4Д, а так же вторичные суспензии фторопластов Ф-4Д и Ф-4МД, отходы ФУ, изготавливаемые с использованием техуглерода марки ТУ 900 либо углеродсодержащей ткани.

Первоначально были изучены физические, физико-химические и химические свойства отходов. На основании полученных сведений было принято решение опробовать данные отходы в процессе осаждения КЭП цинк-фторполимер и изучить свойства полученного покрытия. КЭП цинк – фторполимер получали из растворов-суспензий с использованием компонентов электролита для кислого цинкования [2], растворенных в МР или в воде с добавлением суспензий Ф-4Д или Ф-4МД. Сульфат цинка, являющийся основным компонентом в данном составе, получали гидрометаллургическим способом из цинксодержащих отходов процесса синтеза мономеров [3]. Полученные КЭП отличались высокими коррозионными свойствами, но невысокой рассеивающей способностью. КЭП получались неравномерными, в связи, с чем было принято решение о замена кислых электролитов цинкования на хлористо-аммонийные.

При помощи математического планирования экспериментов по качеству КЭП и выходу по току определены оптимальные составы хлористо-аммонийных электролитов цинкования с добавлением МР, вторичных суспензий [4] и отходов ФУ. Методом РЭМ (JSM-6510) было определено, что КЭП цинк – фторполимер (ФУ) формируется как механическая смесь дисперсной фазы и кристаллов восстановленного металла. Доля фторполимера в получаемых покрытиях составляет не менее 5-10 %. При введении ФУ доля дисперсной фазы увеличивается до 30 %. Выход по току цинка не менее 95 %. КЭП в зависимости от состава электролита имеют матовую или блестящую поверхность без питтинга и дендритов. Коррозионная стойкость КЭП, полученных из электролитов, содержащих МР, находится на уровне цинкового покрытия без введения добавок. Введение вторичных суспензий приводит к значительному увеличению коррозионной стойкости КЭП. Микротвердость КЭП, полученных с использованием МР или ФУ возрастает на 20-30 % по сравнению с цинковым покрытием.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госконтракта № 14.740.11.0420 на выполнение научно-исследовательской работы по теме «Переработка отходов получения фторполимеров» в рамках федерально-целевой программы «Научные и научно педагогические кадры инновационной России» 2009 – 2013 г.

Литература

1. Девятерикова С.В., Хитрин С.В., Фукс С.Л.// ЖПХ. - 2003. - Т. 76, вып. 4. - С. 690 - 692.
2. Рязанцева Е.А., Рязанская Ю.В., Фукс С.Л., Хитрин С.В., Филатов В.Ю. Возможность совместной утилизации отходов катализатора производства мономера 3 и невостребованных фторопластов// Всероссийская научно-техническая конференция «Общество-наука-инновации», сборник материалов в 4х т., Киров ГОУ ВПО ВятГУ, 2010г, Т 1, С. 310-312.
3. Фукс С.Л., Хитрин С.В., Девятерикова С.В., Самара В.А.// ЖПХ. 2004. Т 77. Вып. 9.С. 1491-1496.
4. Рязанцева Е.А., Фукс С.Л., Хитрин С.В. Исследование влияния отходов производства фторполимеров на свойства композиционных электрохимических покрытий цинк-фторполимер// ЖПХ(рег.номер 331-11, принята к печати)

ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕ-ГАЗА С РЕГУЛИРУЕМЫМ СООТНОШЕНИЕМ H_2/CO ИЗ УГЛЕЙ

Нарочный Г. Б., Салиев А. Н.

Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт), г. Новочеркасск

Современное состояние сырьевой и энергетической базы экономики характеризуется ограниченностью запасов природных углеводородов (нефть, газ) [1]. Переработка угля в синтетические углеводороды (моторные топлива, сырье для химической промышленности) возможна по ряду вариантов [2]. Перспективным является процесс газификации угля с получением оксида углерода (II) и водорода. Несмотря на значительный опыт по газификации углей исследование в этой области актуально, т.к. открывают новые пути интенсификации процесса и обеспечения его экологической безопасности.

Один из важных показателей процесса газификации – отношение в генераторном газе H_2/CO . Проведение процесса газификации при различных условиях (изменение температуры, давления, соотношения $O_2/H_2O/C$), с использованием различных окислителей, катализаторов и добавок, позволяет регулировать отношение H_2/CO .

Для исследований процесса газификации углей в условиях атмосферного давления и под давлением до 2,0 МПа были использованы антрацит марки АК ОАО «Шахта Обуховская». Гранулометрический состав исследуемых образцов углей марки АК изменяли в пределах от 1 до 3 мм.

Исходя из теоретических исследований термодинамических закономерностей процесса газификации, были выбраны основные технологические параметры: газифицирующие агенты – водяной пар, кислород; соотношение газифицирующих агентов пар/кислород 2,5; температура 850 °С.

Результаты эксперимента, проведенных при давлении 1,0 МПа представлены в таблице.

Определено, что ведение процесса газификации антрацита под давлением повышает скорость газификации, увеличивает выход генераторного газа, позволяет улучшить процесс теплопередачи и кинетические характеристики процесса. При газификации угля отношение H_2/CO составляет 0,7 при давлении 1,0 МПа. В качестве катализатора процесса газификации углей использовалась суспензия карбоната железа (II) в растворе карбоната калия.

Таблица. Показатели процесса газификации при давлении 1,0 МПа

Условие проведения процесса	Выход газа, м ³ /кг	Степень газификации, %	Состав генераторного газа, об.доля, %				
			H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂
Без катализатора	2,31	75,4	28,4	42,0	23,2	4,5	1,9
С катализатором	2,7	81,3	34,6	39,4	21,1	3,1	1,8

Результаты эксперимента показали, что в присутствии катализатора и активирующей добавки показатели процесса газификации угля повышаются. Так, степень газификации увеличилась с 75,4% до 81,3%, что, в свою очередь приводит к росту выхода генераторного газа с 2,3 м³/кг до 2,7 м³/кг. Следует отметить, что в присутствии катализатора меняется состав генераторного газа – увеличивается содержание водорода и уменьшается содержание монооксида и диоксида углерода. При этом отношение H_2/CO возрастает до 0,9.

Список литературы

1. Г. Липович, Г. А. Калабин, И. В. Калечин и др./ Химия и переработка угля. – М.: Химия, 1988. – 336 с.: ил.
2. Кусумано Д. А., Делла Бетта Р. А., Леви Р. Б. Каталитические процессы переработки угля: Пер. с англ./ Под ред. Семёнова В. П. – М.: Химия, 1984. – 283 с.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФОРМОВАННОГО СИЛИКАЛИТА ТИТАНА ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ФРАКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ C₆ – C₉

Данов С. М., Федосова М. Е., Федосов А. Е., Лунин А. В., Орехов С. В.

*Дзержинский политехнический институт ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева»,
606026, г. Дзержинск, Нижегородская область, ул. Гайдара, 49*

Титансодержащий цеолит - силикалит титана проявляет высокую каталитическую активность в процессах окисления большого количества разнообразных органических веществ. В частности, силикалит титана широко используется в процессах гидроксирования ароматических веществ, окисления алканов и тиоэфиров, эпоксилирования олефинов и других важных процессах органического синтеза. В настоящее время промышленное внедрение силикалита титана в процессах жидкофазного окисления углеводородов затруднено вследствие мелкодисперсности порошка силикалита титана, поскольку для удаления катализатора из реакционной массы требуется введение дополнительных стадий, таких как отстаивание, фильтрование, центрифугирование и др. [1, 2]

С учетом имеющихся литературных и экспериментальных данных и оценки перспективы развития способов формования силикалита титана нами был разработан способ иммобилизации катализатора с использованием различных полимерных химически нейтральных в условиях процесса жидкофазного окисления углеводородов C₆ – C₉ пероксидом водорода матриц на основе полипропилена различных марок, полиэтилена, полистирола, полиметилметакрилата.

В процессе поиска наиболее простого способа получения каталитической системы, представляющей по сути полимерный композиционный материал, в котором в качестве дисперсной фазы используется порошок силикалита титана, особое внимание уделено процессу экструзии, как способному за счет особой конструкции применяемого оборудования - экструдера обеспечивать наиболее равномерное распределение дисперсной фазы в непрерывной.

Наибольший интерес с точки зрения экономичности и легкости способа формования катализатора представляют полимеры из ряда полиолефинов – полиэтилен и полипропилен, а так же их сополимеры. Для получения формованного силикалита титана ДП-2 применялись полипропилены различных марок, отличающиеся молекулярной массой, удельной поверхностью, плотностью, текучестью.

Каталитическую активность катализатора ДП-2 и эксплуатационные свойства, а именно, стойкость гранул к воздействию среды, оценивали по результатам каталитических испытаний, которые проводили на лабораторной установке непрерывного действия. Эксперименты проводили при постоянном массовом соотношении н-нонан/растворитель и постоянном мольном соотношении н-нонан/пероксид водорода в изотермическом режиме в условиях, близких к идеальному вытеснению. Все образцы катализатора ДП-2 подвергались механическим испытаниям на раздавливание.

Изменения основных показателей процесса по времени и механическая прочность образцов в зависимости от типа полимерной матрицы представлены в табл.1.

Табл. 1. Результаты испытания каталитических систем

Тип каталитической системы	Время, мин	Степень превращения ПВ, %	Селективность образования спиртов, %	Селективность образования кетонов, %	Механическая прочность, кгс/см ²
ДП-2-1	1400	32.16	48.22	24.53	336.62
	1670	31.41	49.68	23.64	
	1850	31.92	50.06	22.77	
	2180	31.85	51.71	21.74	
	2420	31.89	54.17	18.22	
	2720	31.12	54.57	18.24	
	2870	31.17	54.93	18.60	
	3000	31.18	54.75	18.47	
ДП-2-2	1400	32.87	29.67	12.17	411.64
	1670	32.79	30.80	11.26	
	1850	32.74	31.53	11.61	
	2180	32.64	31.98	11.76	
	2420	32.91	32.43	11.30	
	2720	32.19	32.46	11.65	
	2870	32.14	32.76	11.74	
	3000	32.64	32.11	11.96	
ДП-2-3	1400	33.73	33.65	18.53	287.20
	1670	33.81	34.80	17.14	
	1850	33.38	34.38	16.92	
	2180	33.14	34.46	14.05	
	2420	33.75	34.58	14.16	
	2720	33.64	34.61	14.01	
	2870	33.41	34.40	14.98	
	3000	33.23	34.34	14.82	

Из образцов всех серий разработанных катализаторов, образец ДП-2-1, в котором в качестве полимерной матрицы используется полипропилен марки «Carlen» ТУ 2211-015-00203521-95 показал наилучшее соотношение показателей процесса окисления и эксплуатационных характеристик. Так при испытаниях ДП-2-1 в течение 2000 часов не наблюдалось падения каталитической активности и разрушение гранул. Установлено, что каталитическая система ДП-2-1 обеспечивает 73 %-ную селективность превращения н-нонана в соответствующие спирты и кетоны.

На основании полученных данных каталитических испытаний можно рекомендовать ДП-2-1 как катализатор жидкофазного окисления углеводородов фракции C₆ – C₉.

Литература

1. С. М. Данов, А. В. Лунин, А. Е. Федосов, *Хим.пром. сегодня* 2011, **3**, 11.
2. R.J. Saxton *Topics Catal* 1999, **9**, 43.

АКТИВНОСТЬ МЕДЬХРОМСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ОЧИСТКЕ ВОДОМЕТАНОЛЬНОЙ ФРАКЦИИ

Щанкина В.Г.

ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» Россия, г.Новомосковск, ул. Связи, 10

В настоящее время ведутся работы по получению бензиновых фракций из синтез-газа (GTL-process) [1–3], где помимо целевого образуется побочный продукт – вода, загрязненная метанолом, очистка от которого достаточно сложная. Известные методы удаления CH_3OH (сжигание, биоочистка и т.п.) в отличие от каталитического, требуют больших капитальных и эксплуатационных затрат. Реакционная среда содержит 95 % H_2O и 5 % CH_3OH . Данная парогазовая среда может снижать каталитическую активность.

Cu-содержащие катализаторы эксплуатируются в промышленности в реакции конверсии оксида углерода с водяным паром. Cu-Cr контакты более устойчивы к воздействию водяного пара. Поэтому в настоящей работе проведены испытания в очистке водометанольной смеси от CH_3OH на трех образцах катализаторов, содержащих соединения хрома (в пересчете на оксид): 2,4 % масс. (образец №1), 11,5 % масс (образец № 2) и 24,7% масс. (образец № 3) и активного компонента - CuO 30,2; 54,6; и 15,1 % масс. соответственно. В образцах содержатся также оксиды цинка и алюминия.

Испытания проводили на установке проточного типа при следующих условиях:

- фракция 1,0–1,6 мм;
- объемная скорость 1250 час⁻¹ по парогазовой смеси;
- температура 250⁰С;
- время испытаний - 8 ч;
- концентрация метанола в конденсате 5,2 % масс.

Анализ конденсата до и после испытания катализаторов проводился на хроматографе «ЛХМ-2000 М» с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке длиной 45 м с фазой Se-54 с использованием компьютерной программы «Z –lab». Эффективность катализаторов в очистке конденсата от метанола оценивали по степени его разложения и рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{C_0 - C_m}{C_0},$$

где: C_0 – концентрация метанола в исходном конденсате;

C_m – концентрация метанола в конденсате после выхода из реактора.

У исходных образцов определяли основные физико-химические показатели, характеризующие их качество (химический состав, поверхность, прочность и др.). Рентгенофазовым анализом было найдено, что в анализируемых образцах присутствует фаза активного компонента (CuO), стабилизированная оксидом алюминия и хромат-хромитными соединениями цинка.

Поскольку катализаторы перед испытанием восстанавливают, были определены температурные интервалы процесса активации методом температурно-программированного восстановления (ТПВ) в токе азотоводородной смеси (N_2 -10 % об.) со скоростью подъема температуры 10⁰/мин. Было показано, что образцы в зависимости от содержания оксида меди и хромсодержащих соединений цинка начинают восстанавливаться в интервале температур 160÷180⁰С с максимумами при 203÷255⁰С. Известно, что метанол также может быть восстановителем. Поэтому была проведена работа по определению активности при 250⁰С одного из анализируемых образцов предварительно восстановленного и без активации, подавая на исходный образец парогазовую смесь, содержащую метанол. Найдено, что степень разложения практически одна и та же, поэтому последующие испытания проводили без предварительной активации. На рисунке приведены результаты испытаний исследуемых катализаторов

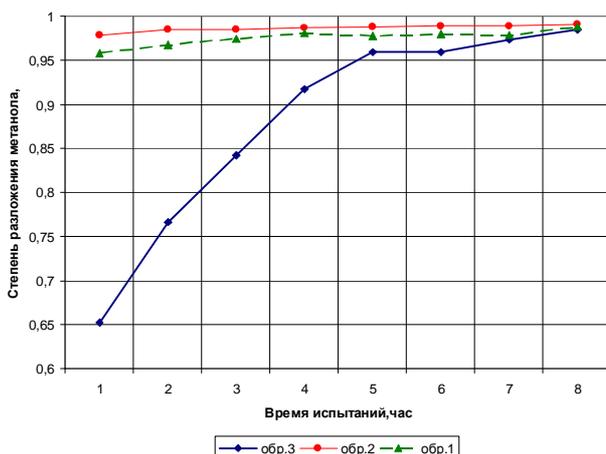


Рис.1 Зависимость степени разложения CH_3OH от времени испытания.

Из данных, представленных на рисунке видно, что степень разложения метанола в большей степени зависит от содержания хрома, чем от количества активного компонента. Так, образец № 3, содержащий 24,7 % масс. оксида хрома в хромит-хроматной структуре цинка восстанавливается метанолом значительно труднее, чем образцы № 1 и № 2. Образец, содержащий 54,6 % оксида меди (№2) и 30,2 % (№1) показали высокую степень разложения с первых часов испытания.

Таким образом, результаты выполненной работы показали принципиальную возможность осуществления процесса очистки метанолсодержащего конденсата на Cu-Zn-Cr-Al катализаторах.

Литература

1. Арутюнов В.С. и др. Роль газохимии в мировой энергетике//*Вестник РАН* 2005, т.75, № 8,с.683-693.
2. Клабуновский Е.И. и др. Катализаторы конверсии метанола в синтез-газ// *Катализ в промышленности*, 2004, № 6,с.3.
3. Agrell J,Lindstrom B.,Pettersson L.J., Jaras S.G.// *Catalysis, «The Royal Society of Chemistry»*,2002, Vol.67,p.132.

РЕАКЦИИ 5-(БРОМАЦЕТИЛ)ТИОФЕН-3-СУЛЬФОНИЛАМИДОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ ТИАЗОЛА И ТИАДИАЗОЛА

Юровский А.М., Тарасов А.В.

*Ярославский государственный технический университет, Московский пр-т., д.88,
Ярославль, 150023, Россия e-mail: amjur@mail.ru*

Разработка эффективных методов получения серосодержащих органических соединений, интерес к которым обусловлен их широким применением в медицине, промышленности и сельском хозяйстве традиционно является важнейшей проблемой органической химии и промышленного органического синтеза. К подобным соединениям в полной мере относятся различные ароматические сульфокислоты и их многочисленные производные. Среди этих соединений можно выделить целый ряд групп производных, отличающихся как методами синтеза, так и направлением их практического использования.

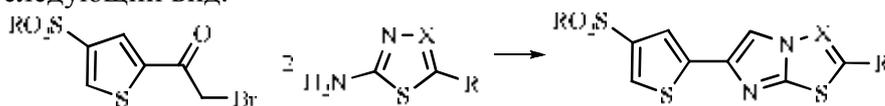
Одной из наиболее важных групп серосодержащих соединений являются производные сульфокарбоновых кислот. Известно, что сульфамиды проявляют разнообразную

биологическую активность, благодаря этому нашли широкое применение в качестве лекарственных препаратов [1].

Производные тиофена также проявляют высокий уровень биологической активности [1]. Большое количество гетероциклических соединений применяется в фармацевтической промышленности и медицине в качестве противовоспалительных препаратов, анальгетических, ноотропных и антигипертензивных средств, антибиотиков и многих других лекарственных препаратов и биологически активных веществ [1]. Одной из известных стратегий создания новых лекарств является введение в молекулу вещества нескольких фармакофорных групп [2].

Данное исследование посвящено разработке общего метода получения новых потенциально полезных соединений, в молекуле которых сочетаются гетероциклический и сульфониламидный фрагменты.

Для расширения числа полезных гетероциклических соединений, потенциально обладающих биологической активностью, нами были синтезированы 5-(бромацетил)тиофен-3-сульфонамиды из соответствующего 5-(бромацетил)тиофен-3-сульфонил хлорида, полученного по предложенной ранее методике синтеза 3-(бромацетил)бензолсульфонил хлорида [3]. Для дальнейшей функционализации 5-(бромацетил)тиофен-3-сульфонамидов была проведена реакция этих соединений с производными тиазола и тиadiaзола. В качестве таких производных были использованы 2-аминотиазол, 2-амино-1,3,4-тиadiaзол, 2-амино-5-метил-1,3,4-тиadiaзол, 2-амино-5-этил-1,3,4-тиadiaзол и 2-амино-5-тиоэтил-1,3,4-тиadiaзол. Общая схема получения целевых соединений имеет следующий вид:



где R = фрагмент алифатического или ароматического амина; R₁ = H, Me, Et, SEt; X = C, N.

Реакция протекает по известному механизму с первоначальным алкилированием эндоциклического атома азота в положении 3 тиазольного (тиadiaзольного) кольца с последующей конденсацией по экзоциклическому атому азота аминогруппы, находящейся в положении 2 тиазольного (тиadiaзольного) кольца. Реакцию было предложено проводить в одногорлой колбе с обратным холодильником. В качестве растворителя для проведения реакции был использован 1,4-диоксан. Выход целевых продуктов составил более 80 %.

Стоит отметить сложность, а скорее невозможность получения таких продуктов через стадию прямого сульфохлорирования соответствующих циклических соединений.

Данные соединения могут быть подвергнуты испытаниям на наличие биологической активности.

Чистота и строение синтезированных новых гетероциклических соединений подтверждены методами ИК и ЯМР ¹H спектроскопии, а так же элементным анализом.

Литература

1. М. Д. Машковский, Лекарственные средства. Пособие для врачей. – М. : Новая волна, 2005. – 1200 с.
2. А. Т. Солдатенков, Основы органической химии лекарственных веществ. – М. : Мир, 3-е изд., 2007. – 191 с.
3. А. М. Юровский, *Научно-технический вестник Поволжья* 2011, **6**, 80.



СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА МОТОРНЫХ ТОПЛИВ. ПРОБЛЕМЫ, ИССЛЕДОВАНИЯ, ПУТИ РЕШЕНИЯ

Белый А.С.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем переработки углеводородов (ИППУ) СО РАН, г. Омск
belyi@ihcp.oscsbras.ru*

Рассмотрены проблемы, связанные с существующими в настоящее время тенденциями необходимости увеличения эффективности современных процессов переработки бензиновых фракций (риформинг, изомеризация) при одновременном ужесточении требований к их экологической безопасности.

Развиваемые в ИППУ СО РАН исследования строения активных центров катализаторов процессов риформинга, биформинга, изомеризации C_5 - C_6 алканов, гидроизомеризации аренов, гидрокрекинга C_7 -алканов легли в основу системного подхода к их приготовлению, который позволил за довольно непродолжительное время решить комплекс вопросов повышения эффективности их действия в отношении активности, селективности и устойчивости к дезактивации в рабочих циклах и регенерациях [1].

Анализируется опыт решения проблем в процессе освоения промышленного производства новых катализаторов.

Обосновывается перспективность применения интегрированных процессов переработки бензиновых фракций с комбинацией ранее известных процессов (риформинг, изомеризация) с новыми процессами (биформинг, экоформинг) с включением в технологические схемы стадий изомеризации бензола в метилциклопентаны и селектокрекинга n -алканов. Применение таких схем обеспечивает производство моторных топлив 4 и 5 классов без необходимости использования оксигенатов и других дорогостоящих добавок к топливам.

Приводятся данные по промышленному опыту эксплуатации новых катализаторов.

[1] *Белый А.С.* Катализ в промышленности, 2010, № 1, с. 7-13.



КАТАЛИЗАТОРЫ И УСЛОВИЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКООКТАНОВЫХ БЕНЗИНОВ И ЛЁГКИХ ОЛЕФИНОВ

В.П. Доронин

Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, Омск doronin@ihcp.ru

Процесс каталитического крекинга ориентирован, главным образом, на получение максимального количества высокооктанового бензина. В последние десятилетие получил распространение процесс глубокого каталитического крекинга, направленный на получение легких олефинов (этилена, пропилена и бутиленов). В технологии глубокого каталитического крекинга реализованы принципы обычного каталитического крекинга, но с более жестким рабочим режимом проведения процесса.

Катализаторы крекинга или добавки к ним, содержащие цеолит типа ZSM-5 в активной матрице, обеспечивают превращение молекул парафиновых углеводородов бензина в легкие олефины и, таким образом, достигается как высокий выход олефинов C₂-C₄, так и получение бензина с октановым числом по исследовательскому методу 94 -95 пунктов.

В работе рассматриваются вопросы конструирования катализаторов крекинга, как для получения максимального отбора бензина, так и вариант катализатора для получения сырья для нефтехимической промышленности.

На отборы легких олефинов существенно влияет и качество сырья крекинга. Традиционно в качестве сырья для каталитического крекинга применяют вакуумный газойль широкого фракционного состава с температурой кипения в диапазоне 350-570°C, также вовлекают дистилляты гидрокрекинга, коксования, рафинаты, полученные в ходе деасфальтизации тяжелых нефтяных остатков.

Изменение группового состава различного углеводородного сырья существенным образом сказывается на составе продуктов крекинга, а также определяет требования к применяемому катализатору.

Проблемы конструирования катализаторов крекинга при этом рассматриваются с учетом протекания двух важнейших реакций – непосредственно крекинга углеводородов и перераспределения водорода в условиях каталитического крекинга.



ПЕРСПЕКТИВЫ И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФИЗМЕТОДОВ В РЕЖИМЕ *IN SITU*

В.В. Каичев

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5
E-mail: vvk@vatalysis.ru*

В докладе рассмотрены особенности применения различных физических методов для исследования механизмов гетерогенных каталитических реакций в режиме *in situ*. Под термином *in situ* понимается проведение исследований реально работающего катализатора различными физметодами, в том числе поверхностно-чувствительными, при повышенных давлениях (по сравнению с условиями сверхвысокого вакуума), непосредственно во время протекания каталитического процесса, при одновременном анализе продуктов и реагентов в газовой фазе.

По сравнению с традиционным подходом, основанном на синтезе катализаторов, тестировании их каталитических свойств и охарактеризовании с помощью широкого набора физметодов в режиме *ex situ* (до и после реакции), проведение *in situ* исследований позволяет реально изучать механизмы гетерогенных каталитических реакций на атомарно-молекулярном уровне. Действительно, применение поверхностно-чувствительных методов в режиме *in situ* дает возможность определять природу и концентрацию реакционных интермедиатов, адсорбированных на поверхности катализатора, а также изучать химические процессы, протекающие на поверхности работающего катализатора, что принципиально невозможно в режиме *ex situ*. Одновременный анализ продуктов и реагентов в газовой фазе дает возможность выявлять основные маршруты и скорости протекания каталитических реакций. Кроме того, исследование состояния катализатора в режиме *in situ* позволяет однозначно определять природу активных центров, путем построения корреляции между химическим составом, структурой и морфологией катализатора и его каталитическими свойствами.

В качестве демонстрации возможностей применения данного подхода рассмотрен ряд примеров использования в режиме *in situ* методов рентгеновской дифракции, ЯМР, РФЭС, XANES, SFG, PM IRAS в комбинации с методами масс-спектрометрии и газовой хроматографии для исследования механизмов различных гетерогенных каталитических реакций.

ОДНОСТАДИЙНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПРОПИЛЕНА ИЗ ЭТИЛЕНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ NiO-Re₂O₇/V₂O₃-Al₂O₃ И PdO-Re₂O₇/V₂O₃-Al₂O₃

Булучевский Е. А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН (ИППУ СО РАН)
644040, Россия, г.Омск, ул. Нефтезаводская, 54*

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского
644077, Россия, г.Омск, пр. Мира, 55а*

Важнейшими тенденциями развития современной нефтехимической промышленности являются с одной стороны существенное повышение доли пропилена в сырьевой базе по сравнению с этиленом, а с другой – значительное увеличение производства этилена из компонентов природного газа, прежде всего по технологии пиролиза этана. В сложившейся ситуации весьма актуальной становится разработка процессов и катализаторов, позволяющих вырабатывать пропилен из этилена.

Процесс одностадийного синтеза пропилена из этилена включает в себя три последовательные реакции, осуществляемые на одном катализаторе: димеризацию этилена, изомеризацию образующегося бутена-1 в бутены-2 и образование пропилена по реакции метатезиса этилена и бутенов-2. В данной работе в качестве катализаторов синтеза пропилена из этилена рассмотрены трехфункциональные системы NiO-Re₂O₇/V₂O₃-Al₂O₃ и PdO-Re₂O₇/V₂O₃-Al₂O₃.

В работе проведен термодинамический анализ одностадийного процесса получения пропилена из этилена, экспериментально изучены различные варианты приготовления катализаторов NiO-Re₂O₇/V₂O₃-Al₂O₃ и PdO-Re₂O₇/V₂O₃-Al₂O₃, оптимизированы их состав и способ получения. Показано, что наибольшей активностью обладают системы на основе оксида палладия, содержащие 0,5-0,7 мас. % Pd, закрепленного на носителе методом сорбции из раствора предшественника – тетрахлорида палладия. При этом оптимальное содержание оксида рения в катализаторе составляет 10 мас. %.

На основании экспериментальных данных по исследованию кинетики процесса предложена его математическая модель и установлено, что скорость образования пропилена однозначно определяется скоростью первой стадии процесса – реакции олигомеризации этилена. Стадии изомеризации бутенов и их метатезиса с этиленом являются термодинамически контролируруемыми и не лимитируют процесс.

Расчет, проведенный на модели, показал, что максимальный выход пропилена в исследуемом процессе может достигать 60 % должен наблюдаться при конверсии этилена 80 %. Наблюдаемый в эксперименте выход пропилена составляет 78-83 % от теоретически возможного и не зависит от конверсии этилена. Таким образом, практически достижимый выход пропилена в расчете на поданный этилен на исследуемых катализаторах составляет около 50 мас. % и позволяет рассматривать системы NiO-Re₂O₇/V₂O₃-Al₂O₃ и PdO-Re₂O₇/V₂O₃-Al₂O₃ как перспективные для промышленного использования.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА КАТАЛИЗАТОРЕ NiO/V₂O₃-Al₂O₃ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Волков А.А. , Булучевский Е.А.**., Лавренов А.В.**

* – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН (ИППУ СО РАН)
644040, Россия, г.Омск, ул. Нефтезаводская, 54

** – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского
644040, Россия, г.Омск, проспект Мира, 55 А

Развитие процессов получения этилена из природного газа путем окислительного пиролиза и окислительной димеризации метана позволяет в ближайшем будущем прогнозировать бурное развитие процессов олигомеризации этилена, целью которых является получение изоалкенов – высокооктановых экологически чистых компонентов жидких моторных топлив. В качестве катализаторов олигомеризации этилена традиционно используются системы, содержащие в своем составе катионы Ni²⁺ или Pd²⁺ и имеющие развитые кислотные свойства.

В работе исследована кинетика олигомеризации этилена в жидкой фазе на катализаторе NiO/V₂O₃-Al₂O₃ в проточном интегральном режиме. В качестве сырья использовался раствор этилена в гептане с содержанием этилена 7 мас. %. Эксперименты проводились при температурах 50, 100, 160, 200 °С, массовых скоростях подачи этилена 0.25, 0.5, 1.0, 2.0 ч⁻¹ и давлении 4.0 МПа. Результаты кинетического эксперимента обрабатывались в соответствии с моделью процесса, построенной исходя из следующих предположений:

1. Первой стадией процесса является олигомеризация этилена по реакции первого порядка с образованием набора продуктов C₄+, состав которых соответствует распределению Шульца-Флори [1]. Данной стадии соответствует константа скорости k_1 .
2. Следующими стадиями процесса является взаимодействие этилена и бутенов с продуктами олигомеризации (C₄, C₆, C₈, C₁₀), характеризующиеся константами скорости k_2 и k_3 .

В соответствии с этим кинетическая модель процесса в приближении реактора идеального вытеснения была записана как:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_2}{dt} = -0.78 \cdot 2k_1C_2 = -0.17 \cdot 3k_1C_2 = -0.045 \cdot 4k_1C_2 = -0.005 \cdot 5k_1C_2 = -k_3C_2 = C_4 = - \\ -k_3C_2 = C_6 = -k_3C_2 = C_8 = -k_3C_2 = C_{10} = \\ \frac{dC_4}{dt} = 0.78 \cdot k_1C_2 = -k_3C_2 = C_4 = -k_2C_4 = C_4 = -k_2C_4 = C_6 = -k_2C_4 = C_8 = \\ \frac{dC_6}{dt} = 0.17 \cdot k_1C_2 = +k_3C_2 = C_4 = -k_3C_2 = C_6 = -k_2C_4 = C_6 = \\ \frac{dC_8}{dt} = 0.045 \cdot k_1C_2 = +k_3C_2 = C_6 = +k_2C_4 = C_4 = -k_3C_2 = C_8 = -k_2C_4 = C_8 = \\ \frac{dC_{10}}{dt} = 0.005 \cdot k_1C_2 = +k_3C_2 = C_8 = +k_2C_4 = C_6 = -k_3C_2 = C_{10} = \\ \frac{dC_{12}}{dt} = k_3C_2 = C_{10} = +k_2C_4 = C_8 = \end{array} \right.$$

где C_2 - C_{12} – концентрации групп алкенов с четным числом атомов углерода от этилена до додеценов.

Константы скоростей k_1 – k_3 определялись исходя из экспериментальных данных путём минимизации среднеквадратичного отклонения расчетной функции от экспериментальных значений при различных временах контакта. Результаты эксперимента и их описание расчетными кривыми представлены на рис. 1.

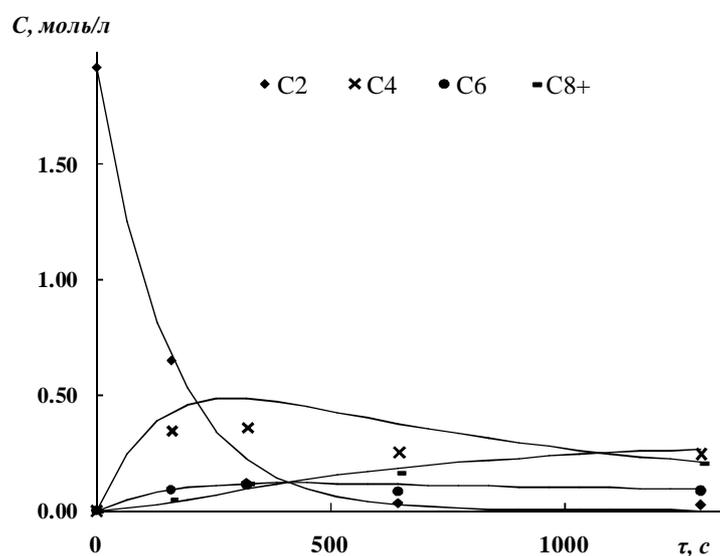


Рис. 1. Зависимость концентрации этилена и продуктов его олигомеризации от времени контакта при 160°C . Точки – экспериментальные данные, линии – расчет по модели.

По полученным данным из уравнения Аррениуса были определены значения наблюдаемой энергии активации процесса. Для всех стадий процесса они оказались в интервале 17-20 кДж/моль, и, скорее всего, определяются скоростью диффузии участников процесса.

Литература

1. А.А. Волков, Е.А. Булчевский, А.В. Лавренов. Влияние фазового состояния реакционной среды на кинетические характеристики олигомеризации этилена на катализаторе $\text{NiO}/\text{V}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Российский конгресс по катализу. «Роскатализ». Сборник тезисов: Новосибирск, 2011, том 1, с. 192.

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА НА КАТАЛИЗАТОРЕ PdO/SO₄²⁻-ZrO₂

Сайфулина Л.Ф.^{}, Булучевский Е.А.^{*,**}, Лавренов А.В.^{*}*

** – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводов Сибирского отделения РАН (ИППУ СО РАН)
644040, Россия, г.Омск, ул. Нефтезаводская, 54*

*** – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского
644040, Россия, г.Омск, проспект Мира, 55 А*

Существенный рост цен на нефть в последние десятилетия обуславливает необходимость поиска альтернативных источников углеводородов, в качестве наиболее доступного из которых рассматривается природный газ. Один из перспективных путей получения синтетических жидких топлив из природного газа основан на процессах переработки метана в этилен и его последующей олигомеризацией с получением изоалкенов [1]. С этой целью традиционно используются бифункциональные катализаторы, обладающие поверхностной кислотностью и содержащие в своём составе металлические центры. В данной работе в качестве перспективного катализатора процесса олигомеризации этилена впервые была исследована система PdO/SO₄²⁻-ZrO₂.

Цель настоящего исследования – установление влияния типа предшественника палладия и содержания PdO системе PdO/SO₄²⁻-ZrO₂ на ее каталитические свойства в реакции олигомеризации этилена и их связи с дисперсностью и зарядовым состоянием палладия.

В качестве носителя для синтеза образцов использовался сульфатированный диоксид циркония, приготовленный по методике [2], содержащий 97-98 % тетрагональной фазы ZrO₂ (по данным РФА), и обладающий удельной поверхностью 111 м²/г и удельным объемом пор 0,35 см³/г. Введение палладия в количестве от 0,2 до 5 мас. % осуществлялось методом пропитки растворами тетрахлоридного и тетраминного комплексов палладия с последующей сушкой при 120°С и прокаливанием при 500°С. Полученные образцы были исследованы методами ИКС адсорбированного СО, ЭСДО. Каталитическая активность образцов оценивалась проточным интегральным методом по превращению этилена в смеси с метаном, содержащей 30 мас.% этилена при температурах 60, 100, 200°С, давлении 1,0 МПа и массовой скорости подачи этилена 0,5 ч⁻¹.

На ИК-спектрах адсорбированного СО для образцов PdO/SZ, приготовленных с использованием в качестве предшественников палладия H₂PdCl₄ и [Pd(NH₃)₄]Cl₂, независимо от типа предшественника присутствуют полосы поглощения, относящиеся к различным по строению комплексам СО с палладием в форме Pd⁰, Pd⁺, Pd²⁺ [3]. Присутствие катионных форм палладия подтверждается результатами исследования образцов методом ЭСДО. Так, в спектрах ЭСДО для всех образцов обнаружены полосы поглощения с максимумом при 480 нм, которые соответствуют d-d переходу изолированных катионов Pd²⁺, связанных с поверхностными атомами кислорода носителя.

По результатам испытаний катализаторов в процессе олигомеризации этилена (рис. 1) было установлено, что природа предшественника не оказывает значительного влияния на каталитическую активность образцов. Зависимость степени превращения этилена от содержания палладия имеет экстремальный характер. Максимальную степень превращения (78 ± 5% при 100°С) обеспечивают образцы, содержащие 0,5-1 мас. % палладия. Повышение температуры процесса до 200°С приводит к быстрой де-

зактивации катализатора, которая вероятнее всего связана с восстановлением серы в поверхностных сульфатных группах SZ и отравлением палладия сероводородом.

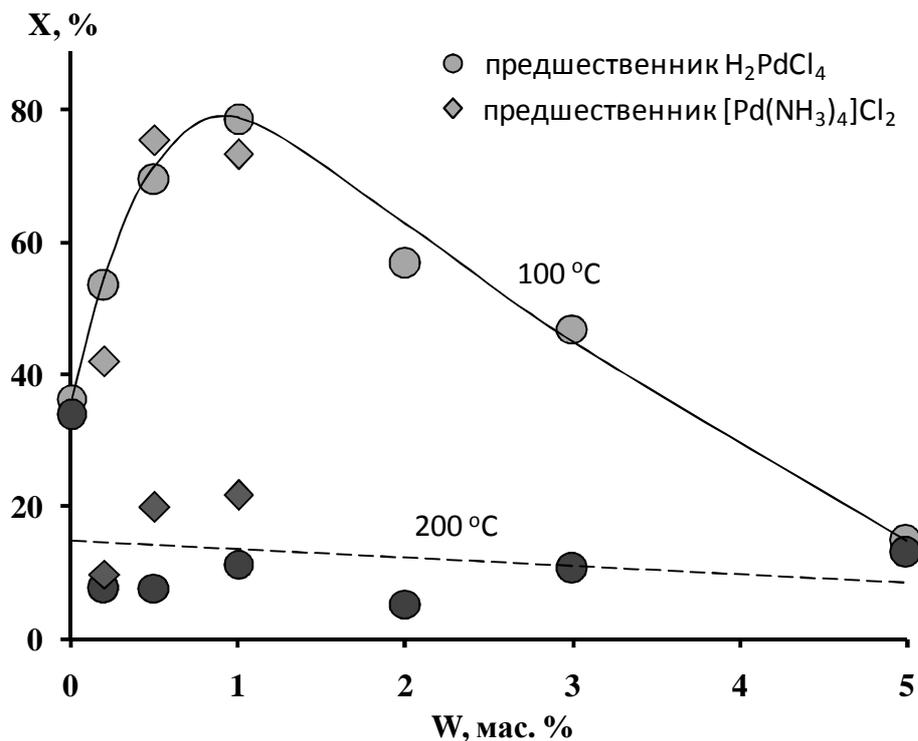


Рис. 1. Зависимость степени превращения этилена от содержания палладия в катализаторах PdO/SZ, приготовленных из различных предшественников палладия.

W, масс. % - содержание палладия в образцах катализатора PdO/SZ.

Литература

1. Xue Ding, Shan Geng. // *J. of Natural Gas Chem.*, 2009. **18**. 156
2. Belskaya O.B. Kazakov M.O. et al. *Appl. Catal. A*, 2010, **387**, 5.
3. Hadjiivanov K.I., Vayssilov G.N. *Adv. Catal.*, 2002, **47**, 307.

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА И УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ СИСТЕМ NiO-Re₂O₇/V₂O₅-Al₂O₃ И PdO-Re₂O₇/V₂O₅-Al₂O₃ КАК КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССА ОДНОСТАДИЙНОГО ПОЛУЧЕНИЯ ПРОПИЛЕНА ИЗ ЭТИЛЕНА

Михайлова М. С., Булучевский Е. А., Карпова Т. Р., Лавренов А. В.

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН
644040 г. Омск, ул. Нефтезаводская, д.54
rina@ihcp.oscsbras.ru*

Развитие мировой нефтехимической промышленности в последние десятилетия характеризуется устойчивым трендом, направленным на существенное перераспределение долей этилена и пропилена в сырьевой базе в пользу последнего. Растущий спрос на пропилен на сегодняшний момент уже не может быть удовлетворен за счет увеличения объемов традиционных технологий пиролиза углеводородного сырья, что побуждает производителей и исследователей к активной разработке и вводу в эксплуатацию новых процессов, ориентированных на выработку пропилена, таких как каталитический крекинг бензина и глубокий каталитический крекинг тяжелого сырья. В этом ряду особо следует выделить технологии, основанные на реакциях метатезиса алкенов, и использующие в качестве сырья этилен. Их перспективность обусловлена высокой рентабельностью производства этилена из компонентов природного газа путем пиролиза этана или окислительного пиролиза метана в ацетилен, с его последующим гидрированием в этилен.

В данной работе проведены исследования систем NiO-Re₂O₇/V₂O₅-Al₂O₃ и PdO-Re₂O₇/V₂O₅-Al₂O₃, приготовленных с методом адсорбционного закрепления Ni и Pd как катализаторов одностадийного синтеза пропилена из этилена.

В качестве предшественников активного компонента для синтеза катализаторов Pd/V₂O₅-Al₂O₃ были использованы палладийхлористоводородная кислота (H₂PdCl₄), тетраминный комплекс палладия (Pd(NH₃)₄Cl₂) и раствор нитрата никеля Ni(NO₃)₂. Изотермы сорбции определяли методом отдельных навесок, время установления равновесия, выбранное по результатам исследования кинетики сорбции составило 2 часа, а для раствора нитрата никеля 48 часов.

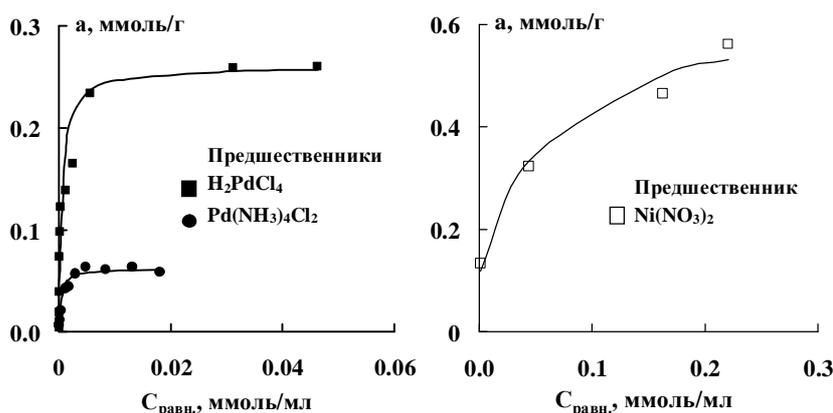


Рис. 1. Экспериментальные изотермы сорбции (точки) и их аппроксимация уравнением Лэнгмюра

Экспериментальные изотермы сорбции для всех предшественников удовлетворительно описываются уравнением Лэнгмюра (рис. 1). Предельные значения сорбции палладия достигается при равновесной концентрации сорбата около 0.005 ммоль/л, и

составляют 0.7 мас.%, для аминного комплекса и 3 мас.% для хлоридного. Предельная сорбция никеля наблюдается при равновесной концентрации сорбата 0.02 ммоль/л, и составляет составляет 0.65 ммоль/г.

Оптимальное содержание палладия в образцах, приготовленных методом сорбции, было определено по результатам испытаний системы $\text{PdO}/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ в процессе олигомеризации этилена. Было показано, что наибольшей активностью обладают образцы $\text{PdO}/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащие 0,5-0,7 мас.% палладия. При этом катализаторы, приготовленные с использованием хлоридного предшественника палладия проявляют более высокую активность, нежели при использовании аминного предшественника.

Испытаниям в процессе синтеза пропилена из этилена подвергались образцы $\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с содержанием палладия равным 0.5 мас.%, приготовленные методом сорбции Pd из растворов аминного и хлоридного комплексов, а также образец $\text{NiO-Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и с содержанием оксида никеля ~ 2 мас.%, приготовленный методом сорбции из раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Результаты испытаний представлены на рис. 2.

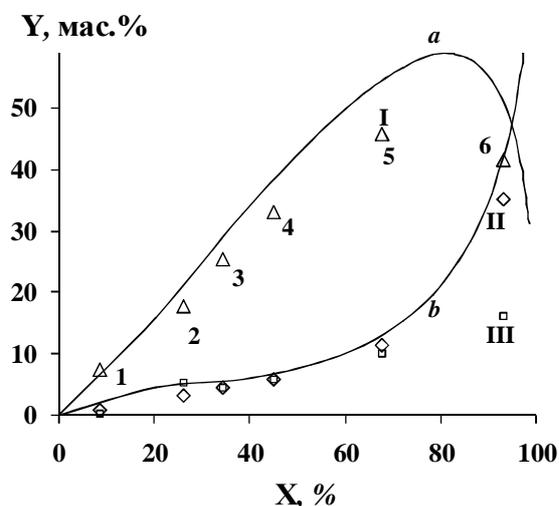


Рис. 2. Зависимость выхода продуктов от степени превращения этилена. I – пропилен, II – бутены, III – углеводороды C_{5+} . *a*, *b* – равновесный выход пропилена и бутенов. 1, 4 – образец $\text{NiO-Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2, 5 – образец $\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (аминный предшественник Pd); 3, 6 – образец $\text{NiO-Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2, 5 – образец $\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (хлоридный предшественник Pd). Условия испытаний: 1, 2, 3 – $T = 80^\circ\text{C}$, $P = 0,1$ МПа, скорость подачи этилена $0,3 \text{ ч}^{-1}$; 4, 5, 6 – $T = 80^\circ\text{C}$, $P = 1,0$ МПа, скорость подачи этилена $0,5 \text{ ч}^{-1}$.

Максимальный выход пропилена, зарегистрированный в ходе испытаний, был достигнут на палладийсодержащем образце, приготовленном с использованием аминного предшественника Pd при степени превращения этилена 68 % и составил 46 мас. %. При этом более активный образец, приготовленный из H_2PdCl_4 в тех же условиях обеспечивает степень превращения этилена 93 % и выход пропилена 42 % при близкой селективности процесса и находится дальше «точки максимального выхода пропилена» на равновесной кривой. С учетом наблюдаемой селективности процесса можно прогнозировать, что при подборе условий, обеспечивающих степень превращения этилена 80 % выход пропилена должен составить 49 мас.% в расчете на поданный этилен.

СОВРЕМЕННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИНВЕСТИРОВАНИЯ ИННОВАЦИОННЫХ ПРОЕКТОВ

Федосов Д.В.

*Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, г.Омск
geolab@list.ru*

Всем известно слово инноватор. Зачастую под это понятие автоматически записывают всех ученых, а в ученые записывают всех товарищей публикующих статьи в научных журналах. Первая спекуляция возникает с понятием ученый, а вторая спекуляция с понятием инноватор.

В основе понятия инновация и инновационный проект лежат деньги и технологии. И только тот ученый кто в своем научном делании доходит до конкретной новой перспективной технологии, а не останавливается на публикации различных графиков в журналах. Исследовать можно все на свете – Вселенная бесконечна, но не каждому хватает сил и упорства дойти в своих исследованиях до конечного продукта и следовательно до состояния настоящего ученого.

Вторая сложная составляющая- это дойти до состояния инноватора, то есть из технологии сделать деньги – осуществить свой проект.

Наверное, самым сложным когда то моментом было получить первые деньги на развитие проекта. Сейчас в нашей стране и в мире благоприятный период для поиска инвестиций. И первым шагом для ученого, инноватора должна быть выработка плана по вхождению в «деньги». Существуют немало возможностей получения этих самых первых денег, они различаются по формату. И сами инноваторы должны выбирать свой путь среди возможных вариантов. Как минимум уже насчитывается до шести различных вариантов получения первых денег.

Первые деньги это очень важный шаг. Их получение и обращение с ними во многом определяют траекторию проекта.

Наша лекция посвящена возможным вариантам инвестирования, стандартным ошибкам в расходовании первых денег и различным аспектам начального движения инновационного проекта.

ПОЛУЧЕНИЕ ВАНИЛИНА И СИРЕНЕВОГО АЛЬДЕГИДА ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА БИОБУТАНОЛА

К.Л. Кайгородов, А.А. Ильин, Н.В. Коропачинская, Ю.В. Челбина

*Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН
г. Красноярск, Академгородок 50/24
spirit18@ya.ru*

Производство биобутанола второго поколения – интенсивно развиваемый процесс, направленный на производство топлива из древесины и отходов деревообрабатывающей промышленности, которые являются возобновляемым и неисчерпаемым сырьем [1, 2].

При производстве биобутанола на стадии ферментативного гидролиза в промышленных масштабах образуется ферментативный лигнин, перспективное сырье для получения ванилина и сиреневого альдегида [3, 4].

Цель настоящей работы заключается в исследовании каталитического окисления ферментативного лигнина, отхода производства биобутанола из осинового сырья, кислородом в щелочной среде.

Эксперименты проводили в автоклаве из нержавеющей стали объемом 1 литр при температуре $120 \div 170^\circ\text{C}$ и парциальном давлении кислорода 0,2 МПа. Перемешивание осуществлялось с помощью магнитной мешалки ($800 - 900 \text{ мин}^{-1}$, диаметр автоклава 85 мм, магнитная мешалка, диаметр 10 мм, длина 60 мм, критерий Рейнольдса, рассчитанный для чистой воды, $Re_m = 2,9 - 3,2 \cdot 10^5$). Кислород в реактор подавали из калиброванной буферной емкости через специальный вентиль по мере поглощения реакционной массой, поддерживая постоянное давление. Ферментативный лигнин содержал 21,8 масс. % целлюлозы и 55,1 масс. % лигнина в расчете на абсолютно сухое вещество. Концентрацию альдегидов определяли методом ГЖХ.

В процессе окисления ферментативного лигнина и цельной древесины осины зависимость выхода альдегидов от времени имеет 2 максимума (рис. 1, 2). Время выхода на максимумы, которое можно использовать для оценки скорости реакции, почти не меняется при снижении температуры со 170 до 130°C , и только при 120°C наблюдается резкое увеличение времени выхода на максимумы. Это показывает, что в области температур выше 130°C , несмотря на довольно высокую интенсивность перемешивания ($800 - 900 \text{ мин}^{-1}$), процесс окисления в реакторе с вращающейся магнитной мешалкой протекает в диффузионной области. Известно, что окисление лигнинов в диффузионном режиме дает малые выходы ванилина и сиреневого альдегида, а в кинетическом режиме достигает 31 масс. % [5].

Максимальные выходы альдегидов (рис. 1, 2) при окислении древесины осины и ферментативного лигнина составляют 15 – 16 масс. % в расчете на лигнин, в том числе 11 % сиреневого альдегида, т.е. вдвое ниже по сравнению с максимальными результатами по окислению осинового сырья кислородом [5]. Тем не менее, наблюдаемое совпадение выходов ароматических альдегидов из ФЛ и древесины означает, что ферментативный лигнин, отход производства биобутанола, окисляется в ванилин и сиреневый альдегид столь же эффективно, как и древесина.

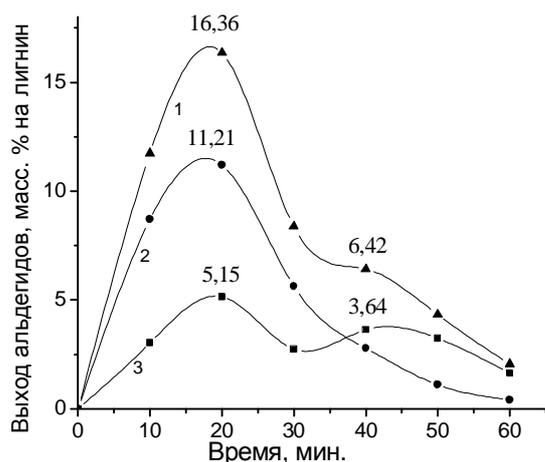


Рис 1. Окисление ферментативного лигнина: 1 – суммарный выход продуктов; 2 – сиреневый альдегид; 3 – ванилин (160°C, субстрат – 7,5 г, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 3,2 г, NaOH – 9,6 г, H_2O – 150 мл, 0,2 МПа O_2).

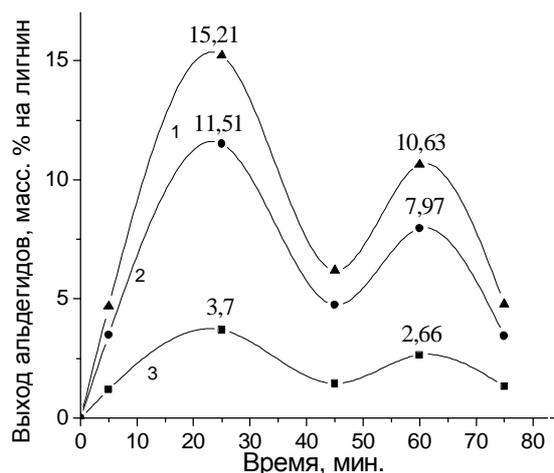


Рис 2. Окисление цельной древесины осины: 1 – суммарный выход продуктов; 2 – сиреневый альдегид; 3 – ванилин (160°C, древесина – 15 г, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 3,2 г, NaOH – 7,7 г, H_2O – 150 мл, 0,2 МПа O_2).

Заметим, что полученные выходы практически совпадают с лучшими результатами окисления лигносульфонатов нитробензолом и кислородом (15 - 16 масс % в расчете на лигнин) [5] и могут быть повышены при переходе процесса из диффузионной в кинетическую область. Следовательно, рассматриваемый ферментативный лигнин, как и лигнины бурых гнилей, при использовании их в качестве субстрата для получения ароматических альдегидов, потребуют меньших расходов реагентов (щелочь, кислород) по сравнению, например, с лигносульфонатами и сульфитными щелоками.

Таким образом, полученные результаты показывают, что ферментативный лигнин, отход переработки древесины в биобутанол, является концентрированным, неконденсированным перспективным технологическим сырьем для получения ванилина и сиреневого альдегида, превосходящим лигносульфонаты по выходу целевых продуктов и, следовательно, расходу реагентов в расчете на получаемый ванилин.

Показано, что в условиях непрерывной подачи раствора щелочи в реактор окисления ароматические альдегиды почти не образуются в присутствии кислорода, но накапливаются после прекращения подачи кислорода с ростом щелочности среды. Эти факты подтверждают предложенный ранее механизм образования ванилина через совокупность стадий окисления с последующим ретроальдольным расщеплением продуктов окисления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности, грант № 11-03-98032.

Литература

1. Комаров С.М. Тулунский бутанол: топливо из леса // Химия и жизнь. 2009 № 5. С. 8-11.
2. Minter S. Alcoholic fuels // CRC Press. Boca Raton. 2006.
3. Калунянц К.А., Шаненко Е.Ф., Зайцева Л. В. Современные способы ферментативного гидролиза целлюлозосодержащих материалов. М: Итоги науки и техники. Сер. химия и технология пищевых продуктов. 1988. 185 с.
4. Рипачек В. Биология дереворазрушающих грибов. М.: Лесная промышленность. 1976.
5. Тарабанько В.Е., Коропачинская Н.В. Каталитические методы получения ароматических альдегидов из лигнинсодержащего сырья // Химия растительного сырья. 2003. № 1. С. 5-25.

ВЛИЯНИЕ АДсорбЦИИ КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА НА ПРОВОДИМОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ ПЛЕНКИ SnO₂

Гатин А.К., Гришин М. В., Кирсанкин А.А., Трахтенберг Л.И., Шуб Б.Р.

ИХФ РАН, Москва, ул.Косыгина, 4

Явление изменения проводимости оксидов металлов при адсорбции на поверхность и десорбции газов с поверхности известно с 1962 года [1]. При адсорбции происходит изменение концентрации носителей заряда в зоне проводимости полупроводника. Для полупроводников n-типа, где основными носителями заряда являются электроны, адсорбция окислителя (кислорода) приводит к уменьшению концентрации электронов, и, следовательно, к уменьшению проводимости. Адсорбция восстановителей (водород, метан) на полупроводниках n-типа повышает концентрацию электронов и увеличивает проводимость полупроводника. Для полупроводников р-типа изменение проводимости при адсорбции на их поверхностях окислителей и восстановителей противоположно вышеуказанному [2-4]. В данной работе была использована пленка, состоящая из наночастиц SnO₂. Этот полупроводник является одним из основных соединений, на основе которого изготавливаются тонкопленочные газовые сенсоры.

Топографические исследования наноструктурированной пленки SnO₂ были последовательно выполнены на атомно-силовом микроскопе «Solver HV» (НТ-МДТ) на воздухе и сканирующем туннельном микроскопе «Omicron» (Omicron Nanotechnology) в условиях сверхвысокого вакуума ($P = 1 \times 10^{-10}$ Тор). Было установлено, что размер наночастиц диоксида олова варьируется в пределах 10-40 нм. Наночастицы образуют сплошное покрытие с единичными порами диаметром не более 10 нм (Рис.1 слева).

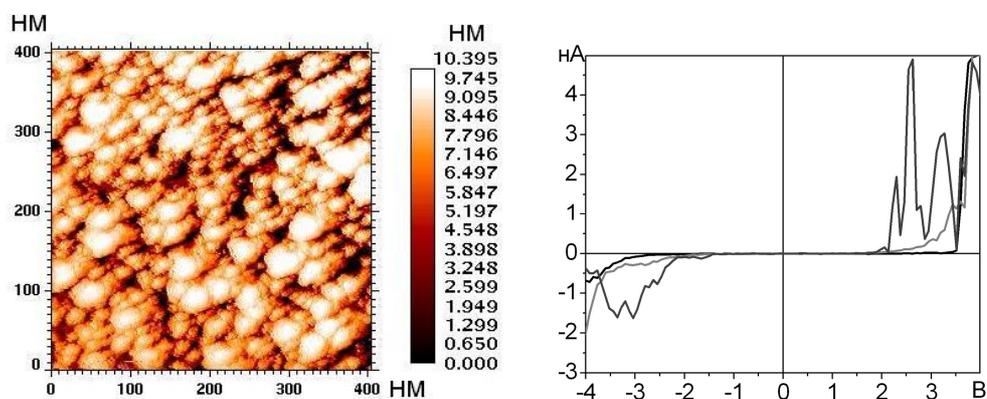


Рис.1. Топографическое изображение поверхности наноструктурированной пленки SnO₂ (слева); вольтамперные зависимости наноконтакта СТМ, измеренные на различных участках наноструктурированной пленки диоксида олова после адсорбции кислорода. (справа)

Вольтамперные зависимости туннельного наноконтакта СТМ, измеренные на нескольких участках пленки для различных наночастиц SnO₂, покрытых адсорбированным кислородом, демонстрируют характерную особенность – участок с нулевой проводимостью $dI/dV = 0$, который обычно отождествляют с запрещенной зоной. Ширина участка с нулевой проводимостью варьируется в пределах 2-4.5 эВ. Величины туннельного тока для различных кривых близки при отрицательных напряжениях смещения и сильно различаются при положительных (Рис.1 справа).

Обнаружение на вольтамперных зависимостях достаточно широкого участка с нулевой проводимостью соответствует модели взаимодействия полупроводника n-типа

с окислителем. При адсорбции молекулярного кислорода на поверхности пленки SnO_2 , он диссоциирует на дефектах на атомы О, которые являются более глубокими ловушками электронов, по сравнению с кислородными вакансиями в оксиде, захватывают электроны, и резко уменьшают их концентрацию в зоне проводимости. Вследствие этого на спектроскопических зависимостях участок с нулевой проводимостью увеличивается до 4 эВ.

Было установлено, что при облучении наночастиц SnO_2 светом с длиной волны 600-640 нм проводимость наноконтакта СТМ, включающего наночастицы, резко возрастает за счет генерации носителей заряда и заселении ими зоны проводимости наночастицы. Взаимодействие молекулярного водорода (экспозиция 2000 Ленгмюр, $1 \text{ Л} = 1 \times 10^{-6} \text{ Тор} \times \text{сек}$) с адсорбированным на образце кислородом приводит к изменению вольтамперных зависимостей, что отражает изменение электронного строения пленки SnO_2 . При адсорбции H_2 , ионы кислорода вступают с ними в реакцию с образованием молекул H_2O , которые десорбируются с поверхности в газовую фазу. При этом захваченные электроны освобождаются и переходят в зону проводимости полупроводника. Измеренные непосредственно после напуска водорода вольтамперные зависимости демонстрируют уменьшение участка с нулевой проводимостью до 2-2.5 эВ (Рис.2 слева). Однако повторные измерения, проведенные спустя 24 часа, показали, что запрещенная зона полностью исчезла. Это означает, что поверхность пленки SnO_2 освободилась от адсорбированного кислорода и вновь синтезированной воды, что подтверждается полученными спектрами: вольтамперные зависимости не имеют участка с нулевой проводимостью и единообразны по всему исследованному участку поверхности образца (Рис.2 справа).

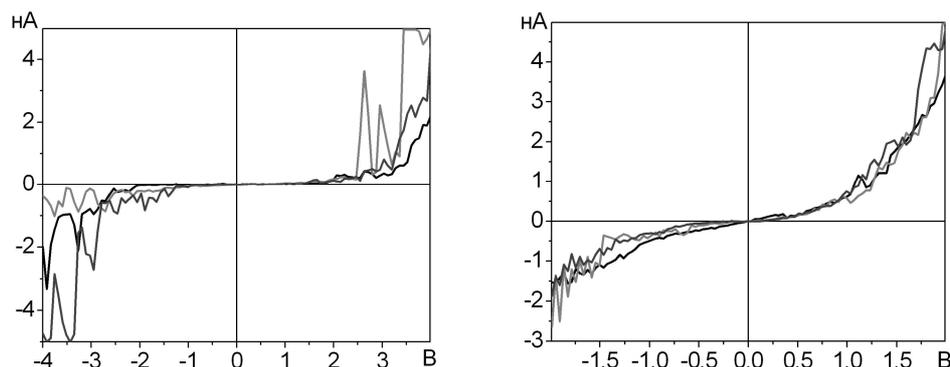


Рис.2. Вольтамперные зависимости наноконтакта СТМ, полученные непосредственно после экспозиции 2000 Л в атмосфере молекулярного водорода (слева) и спустя 24 часа (справа).

Полученные методом сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии данные об электронном строении наноструктурированной пленки SnO_2 коррелируют с результатами Оже-спектроскопии. Спектры были измерены на Оже-спектрометре СМА-100 (Omicron Nanotechnology) для пленки диоксида олова, покрытой адсорбированным кислородом и восстановленной молекулярным водородом. Сравнение этих спектров позволяет зафиксировать сдвиг линии перехода $\text{M}_5\text{N}_{4,5}\text{N}_{4,5}$ и $\text{M}_4\text{N}_{4,5}\text{N}_{4,5}$ в атомах Sn на величину порядка 2 эВ в сторону больших энергий, что соответствует понижению степени окисления олова, т.е. «уходу» кислорода из рассматриваемой системы.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, гранты №№ 10-03-00602, 11-03-00274, 11-03-00342 и 12-03-00176.

Литература:

1. Seiyama T., Kato A., Fujiishi K., Nagatani M. // *Anal. Chem.* 1962. V.34. P.1502.
2. Barsan N., Weimar U. // *J. Phys. Cond. Matt.* 2003. V.15. P.R813.
3. Fine G.F., Cavanagh L.M., Afonja A., Binions R. // *Sensors.* 2010. V.10. P.5469.
4. Izydorczyk W., Adamowicz B. // *Optica Applicata.* 2007. V.XXXVII. N.4. P.377.

*Оглавление***Пленарные Лекции**

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ НЕРАЗДЕЛЁННЫХ СМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	
В.И. Вершинин	2
АКТИВАЦИЯ АЛКАНОВ ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ	
В.Б. Гончаров	4
НЕСТАЦИОНАРНЫЕ И СОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В НЕПОДВИЖНОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА	
Загоруйко А.Н.	5
ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДА И ДРУГИХ ДИСПЕРСНЫХ ОБЪЕКТОВ МЕТОДОМ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ С ПРИВЛЕЧЕНИЕМ EELS И EDS	
В.И. Зайковский	6
НОСИТЕЛИ ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ	
Климов О.В.	8
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА EXAFS ДЛЯ КОНТРОЛЯ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	
Кочубей Д.И.	9
РЕГУЛИРОВАНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ И ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ И НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ	
Кряжев Ю.Г.	9
УГЛЕВОДОРОДНЫЕ БИОТОПЛИВА: СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ	
Лавренев А.В.	11
СИНТЕЗ ЦЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ И НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ	
Б.Н. Кузнецов	13
ТЕКСТУРОЛОГИЯ - НАУКА О НАДМОЛЕКУЛЯРНОМ СТРОЕНИИ НАНОСИСТЕМ. ПРОБЛЕМЫ, ПОДХОДЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ	
М.С. Мельгунов, В. Б. Фенелонов	15
ANALYSIS OF POROUS STRUCTURE OF SOFT MATERIALS	
Sergey V. Mikhalovsky ^a , Irina Savina ^a , Vlad Gun'ko ^b	16
НАНОМАТЕРИАЛЫ ВОКРУГ НАС	
Ведягин А.А., Мишаков И.В.	18
СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ	
Мороз Э.М.	19

<i>ГОМОГЕННЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ТОНКОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА</i> Пай З.П.	21
<i>ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ МАСЕЛ И ЖИРНЫХ КИСЛОТ</i> Романенко А.В.	22
<i>НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ДИЗАЙНА СТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ТРАНСФОРМАЦИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ/БИОТОПЛИВ В СИНТЕЗ-ГАЗ И ВОДОРОД</i> Садыков В.А.	23
<i>КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ НИЗШИХ АЛКАНОВ: ДОСТИЖЕНИЯ, НОВЫЕ ВЫЗОВЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ</i> М.Ю. Синев	25
<i>СИНТЕЗ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ</i> Сысолятин С. В.	26
<i>ИССЛЕДОВАНИЕ БЫСТРОПРОТЕКАЮЩИХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ МЕТОДАМИ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ: ОТ МИЛЛИСЕКУНД К ФЕМТОСЕКУНДАМ</i> Б.П.Толочко	27
<i>ОДНО- И ДВУМЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР В ИСЛЕДОВАНИИ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ</i> Тоукач Ф.В.	29
<i>НАНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ МЕТОДОМ МУРР</i> Тузиков Ф.В., Ларичев Ю.В.	30
<i>СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА МОТОРНЫХ ТОПЛИВ. ПРОБЛЕМЫ, ИССЛЕДОВАНИЯ, ПУТИ РЕШЕНИЯ</i> Белый А.С.	416
<i>КАТАЛИЗАТОРЫ И УСЛОВИЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКООКТАНОВЫХ БЕНЗИНОВ И ЛЁГКИХ ОЛЕФИНОВ</i> В.П. Доронин	417
<i>ПЕРСПЕКТИВЫ И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФИЗМЕТОДОВ В РЕЖИМЕ IN SITU</i> В.В. Каичев	418
<i>СОВРЕМЕННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИНВЕСТИРОВАНИЯ ИННОВАЦИОННЫХ ПРОЕКТОВ</i> Федосов Д.В.	419
 Ключевые доклады	
<i>Углеродные и неорганические материалы</i>	
<i>МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ МЕДИЦИНСКОГО И ВЕТЕРИНАРНОГО НАЗНАЧЕНИЯ</i> Пьянова Л.Г.	34

<i>ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ВИДЫ ДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ</i> Раздьяконова Г.И	35
<i>НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГЕТЕРОАТОМАМИ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ.</i> Ю.В. Суровикин	38
<i>ОСОБЕННОСТИ ОСАЖДЕНИЯ ДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА ИЗ АЭРОЗОЛЬНЫХ ПОТОКОВ</i> Шопин В.М., Дмитриев К.	39
<i>Аналитическая химия и физико-химические методы исследования</i>	
<i>ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБЪЕКТОВ ПАТОГЕННОЙ БИОМИНЕРАЛИЗАЦИИ В ОРГАНИЗМЕ ЧЕЛОВЕКА</i> Бельская Л.В., Голованова О.А.	43
<i>ПРИМЕНЕНИЕ ИКС IN SITU ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ</i> И.Г. Данилова	45
<i>ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРОЕНИЯ ИНТАКТНОЙ ЗУБНОЙ ЭМАЛИ ЛИЦ С РАЗЛИЧНОЙ РЕЗИСТЕНТНОСТЬЮ К КАРИЕСУ КОМПЛЕКСОМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ</i> Дроздов В. А., Тренихин М. В., Горбунова И. Л.	46
<i>МАЛОУГЛОВАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ В КАТАЛИЗЕ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ</i> Ларичев Ю.В., Тузиков Ф.В.	47
<i>ПРИЛОЖЕНИЯ МЕТОДА ЯМР ТОМОГРАФИИ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ</i> Лысова А.А., Фёдорова Э.А., Барский Д.А.	48
<i>СОВРЕМЕННЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ. MAPPING.</i> Саланов А.Н.	49
<i>ВОЗМОЖНОСТИ СОВРЕМЕННОЙ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПРИ СИЛЬНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ</i> Тренихин М.В., Протасова О.В., Дроздов В.А., Серопян Г.М.	51
<i>ОТНОСИТЕЛЬНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ОН/Н₂О в СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛОВОЛОКНАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ Zr, Al, по ДАННЫМ ¹H ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ</i> Хабибулин Д.Ф., Лапина О.Б.	54
<i>МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ДИФРАКЦИОННЫХ КАРТИН КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ</i> Черепанова С.В.	56

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ НА СИНХРОТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ А.Н.Шмаков	56
<i>Кинетика и катализ</i>	
ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫЕ ЦЕНТРЫ И ИХ СВЯЗЬ С КИСЛОТНОСТЬЮ КАТАЛИЗАТОРОВ Бедило А.Ф.	60
ФОРМИРОВАНИЕ ПЛАТИНОВЫХ ЦЕНТРОВ НА ОСНОВНЫХ НОСИТЕЛЯХ ТИПА СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ Бельская О.Б.	62
ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ НА КАТАЛИЗАТОРАХ ПОДГРУППЫ МЕДИ Князев А.С., Салаев М.А., Мамонтов Г.В., Паукштис Е.А., Водянкина О.В.	63
ГАЗОФАЗНОЕ НИТРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ Коскин А.П., Ведягин А.А., Мишаков И.В.	65
КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В КАТАЛИЗЕ: АВТОКОЛЕБАНИЯ, ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛНЫ, ПОВЕРХНОСТНЫЕ ВЗРЫВЫ Матвеев А.В., Елохин В.И., Городецкий В.В.	66
ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НОСИТЕЛЯ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА ПЛАТИНОВЫХ ЦЕНТРОВ КАТАЛИЗАТОРОВ Pt/Al₂O₃ Мироненко Р. М., Бельская О. Б., Лихолобов В. А.	68
ЖИДКОФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНА ДО ЭТИЛЕНА НА ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ НА ОКСИДЫ ГАЛЛИЯ И ИНДИЯ Шляпин Д.А., Шитова Н. Б., Смирнова Н. С., Тренихин М. В., Кибис Л. С., Боронин А. И., Кочубей Д. И., Цырульников П. Г.	70
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОБЛАГОРАЖИВАНИЯ БИОНЕФТИ Яковлев В.А., Быкова М.В., Смирнов А.А., Хромова С.А.	71
НИЗКОРАЗМЕРНЫЕ ОКСИДНЫЕ СТРУКТУРЫ И НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ МЕДИ В ЦЕОЛИТАХ И ПОРИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ МАТРИЦАХ. СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ Яшник С.А., Исмагилов З.Р.	73
ОДНОСТАДИЙНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПРОПИЛЕНА ИЗ ЭТИЛЕНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ NiO-Re₂O₇/B₂O₃-Al₂O₃ И PdO-Re₂O₇/B₂O₃-Al₂O₃ Булучевский Е. А.	419
<i>Химическая технология</i>	
НОВЫЙ ПОДХОД К ПЕРЕРАБОТКЕ САПРОПЕЛЕЙ Кривонос О.И., Плаксин Г.В.	76

<i>ТЕРМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ КРЕКИНГА НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ</i> Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Доронин В.П.	77
--	----

Устные доклады

Углеродные и неорганические материалы

<i>КИНЕТИКА МОБИЛИЗАЦИИ А-ТОКОФЕРОЛА НА КЛИНОПТИЛОЛИТОВОМ ТУФЕ</i> С.Ю. Васильева, Д.Л. Котова, А.В. Зенищева, Б.Н. Бекетов	81
<i>СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК SiC_xN_y, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СМЕСИ БИС(ТРИМЕТИЛСИЛИЛ)ЭТИЛАМИНА И ГЕЛИЯ</i> Ермакова Е.Н., Косинова М.Л., Румянцев Ю.М.	84
<i>СИНТЕЗ И ПОДГОТОВКА УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СОСТАВЕ НАНОКОПОЗИТОВ</i> Е. А. Жукова, И. А. Стрельцов, И. В. Мишаков, А. А. Ведягин	85
<i>ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА НА ПРОЧНОСТЬ ГЕЛЕВЫХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ ПВС</i> Кохановская О.А., Раздьяконова Г.И.	87
<i>КАРБОНИЗАЦИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИДРОЛИЗНЫМ ЛИГНИНОМ ПЕКОВ</i> Красникова О.В., Диковинкина Ю.А., Андрейков Е.И., Долбилов М.А.	89
<i>ПОЛУЧЕНИЕ СИЛИКАТНЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ДИСПЕРГАЦИИ</i> Мельгунова Е.А., Шмаков А.Н., Мельгунов М.С.	91
<i>ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА ЛИГНИНА</i> Хитрин С.В., Метелева Д.С.	92
<i>ОГНЕТУШАЩИЕ ПОРОШКИ НА ОСНОВЕ МИКРОСФЕРИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ ЛЕТУЧИХ ЗОЛ</i> Михайлова О.А., Фоменко Е.В., Аншиц А.Г.	93
<i>ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ НЕКОТОРЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ</i> Протасова О.В., Тренихин М.В., Муромцев И.В., Талзи В.П. Дроздов В.А.	97
<i>РАЗРАБОТКА СУПЕРКОНДЕНСАТОРА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИТА</i> Пузынин А.В.	99
<i>СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ С МОЛЕКУЛЯРНО-СИТОВЫМИ СВОЙСТВАМИ ПУТЕМ ОТЛОЖЕНИЯ ПИРОЛИТИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ</i> Райская Е.А., Носенко В. Н., Плаксин Г.В.	101
<i>СОЗДАНИЕ БИОСПЕЦИФИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ФТОРУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ</i> Седанова А.В., Пьянова Л.Г., Даниленко А.М., Дроздов В.А., Годовикова Т.С.	102

<i>ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ БИОСПЕЦИФИЧЕСКИХ ФТОРУГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ КОМПЛЕКСОМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ</i> Седанова А.В., Пьянова Л.Г., Боронин А.И.	103
<i>НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ - ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ХЛОРПОЛИМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ АЗОТ- И МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ</i> В.С. Солодовниченко, И.В. Аникеева, Т.Е. Еловская, Ю.Г. Кряжев	104
<i>ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН В КАЧЕСТВЕ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ</i> Стрельцов И.А., Мишаков И.В., Ведягин А.А.	106
<i>ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА ФЕРРОСФЕР ТОНКИХ ФРАКЦИЙ</i> Федорчак М.А., Шаронова О.М., Аншиц А.Г., Жижаяев А.М., Мазурова Е.Н.	108
<i>СИНТЕЗ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ $CeO_2:SnO_2$ ИЗ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩЕГО РАСТВОРА</i> Халипова О.С., Кузнецова С.А.	110
<i>ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СИЛИКАТНО-ФОСФАТНЫХ МАТЕРИАЛАХ</i> Черепанова Е. И., Епифанова А. А., Магаев О.В., Водянкина О. В.	111
<i>СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ И СОЗДАНИЕ КОМПОЗИТА "УГЛЕРОД-ОКСИД КРЕМНИЯ"</i> Чичкань А.С., Чесноков В.В.	114
<i>ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОД-МИНЕРАЛЬНЫХ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ТЕМПЛАТНЫМ МЕТОДОМ</i> Яцковская О.В. , Бакланова О.Н., Дроздов В.А., Гуляева Т.И., Савельева Г.Г.	115
<i>ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И СОСТАВ МАКРОМОЛЕКУЛ СМОЛ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ</i> Чешкова Т.В., Коваленко Е.Ю.	117
<i>ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГОНАПРЯЖЕННОСТИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НА СТРОЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ СУЛЬФИДОВ НИКЕЛЯ И МОЛИБДЕНА</i> Княжева О.А., Тренихин М.В., Бакланова О.Н., Леонтьева Н.Н., Булчевский Е.А., Лавренев А.В., Лихолобов В.А.	119
<i>ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ</i> Раздьяконова Г.И., Цибулько Т.Ю.	121
<i>ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА И УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ СИСТЕМ $NiO-Re_2O_7/B_2O_3-Al_2O_3$ И $PdO-Re_2O_7/B_2O_3-Al_2O_3$ КАК КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССА ОДНОСТАДИЙНОГО ПОЛУЧЕНИЯ ПРОПИЛЕНА ИЗ ЭТИЛЕНА</i> Михайлова М. С., Булчевский Е. А., Карпова Т. Р., Лавренев А. В.	424
<i>Аналитическая химия и физико-химические методы исследования</i> <i>НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОВМЕЩЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЕГРАДАЦИИ ГЕРБИЦИДА 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ</i> Вершинин Н.О., Чайковская О.Н., Соколова И.В., Каретникова Е.А.	124

<i>ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПЕРОВСКИТОВ $La_{1-x}Ca_xMO_{3-\delta}$ ($M=Fe, Mn$)</i>	125
Е.Ю. Герасимов, С.В. Цыбуля, Л.А. Исупова	
<i>ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБОРАНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ</i>	126
Гераськина Е.В., Гришин И.Д., Гришин Д.Ф.	
<i>ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ И ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ОКИСЛЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ КИСЛОРОДА</i>	128
Кибис Л.С., Стадниченко А.И., Кошечев С.В., Зайковский В.И. Боронин А.И.	
<i>ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ЗОЛОТА, НИКЕЛЯ И ПЛАТИНЫ, НАНЕСЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТЬ ГРАФИТА</i>	130
Гатин А.К., Гришин М. В., Кирсанкин А.А., Колченко Н.Н., Харитонов В.А., Шуб Б.Р.	
<i>ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТОДОМ МОДЕЛИРОВАНИЯ ДИФРАКЦИОННЫХ КАРТИН ОДНОМЕРНО РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ ОБЪЕКТОВ</i>	133
Леонтьева Н.Н, Черепанова С.В, Степанова Л.Н., Бельская О.Б, Цыбуля С.В, Дроздов В.А	
<i>IN SITU ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА НА Pt(111) МЕТОДАМИ РФЭС И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ</i>	134
Миллер А.В., Каичев В.В., Просвирин И.П., Бухтияров В.И.	
<i>МОДЕЛЬНЫЕ ПЛАТИНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ IN SITU ИССЛЕДОВАНИЙ</i>	136
Нартова А.В., Бухтияров А.В., Гарачелю А., Коэмец Е.Г., Бекк И.Э., Квон Р.И.	
<i>ПОЛИКАПИЛЛЯРНЫЕ КОЛОНКИ С ПОРИСТЫМ СЛОЕМ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ДИВИНИЛБЕНЗОЛА ДЛЯ СВЕРХБЫСТРОГО ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА</i>	138
Николаева О.А.	
<i>ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ $PdO_x(s) \leftrightarrow Pd_xCe_{1-x}O_2(b)$ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ Pd/CeO₂ В РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО</i>	139
Осадчий Д.Ю., Гуляев Р.В., Стонкус О.А., Славинская Е.М., Иванова А.С., Боронин А.И.	
<i>ОСОБЕННОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОЛИНА В УСЛОВИЯХ ОФ ВЭЖХ</i>	141
Парамонова А. С., Курбатова С. В.	
<i>НОВЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ КИСЛОРОДНОЙ СТЕХИОМЕТРИИ В ОКСИДАХ СО СМЕШАННОЙ ИОН-ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ</i>	142
Старков И. А.	
<i>ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ Pd/CeO₂ КАТАЛИЗАТОРОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО</i>	142
О.А. Стонкус, Е.М. Славинская, В.И. Зайковский	
<i>МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОЕДИНЕНИЙ ГАФНИЯ</i>	145
В.В. Студенок, Д.Г. Лисиенко, М.А. Домбровская	

<i>ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ РОДИЯ, ПАЛЛАДИЯ И СЕРЕБРА В АТМОСФЕРЕ O₂ МЕТОДАМИ РЭМ И ЭДС</i>	
Супрун Е.А., Саланов А.Н.	146
<i>ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В КАТАЛИЗАТОРАХ ГИДРОПРОЦЕССОВ СОСТАВА Ni-Mo-S/C МЕТОДОМ АЭС-ИСП</i>	
Шилова А.В., Киреева Т.В., Бакланова О.Н., Василевич А.В.	148
<i>СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЮМОХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ, ФОРМИРОВАНИЯ in situ ИЗ АКТИВИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ И трет –БУТИЛХЛОРИДА, В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ</i>	
Арбузов А.Б., Дроздов В.А., Казаков М.О., Лавренев А.В., Лихолобов В.А.	149
<i>Кинетика и катализ</i>	
<i>КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛА КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА</i>	
Аюшеев А.Б., Таран О.П., Серяк И.В., Подъячева О.Ю., Исмагилов З.Р., Пармон В.Н.	153
<i>МАССИВНЫЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ СПЛАВЫ КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКИ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ХЛОРУГЛЕВОДОРОВ В УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ</i>	
Бауман Ю.И., Мишаков И.В., Ведягин А.А., Супрун Е.А., Буянов Р.А.	155
<i>ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДА МАРГАНЦА (II) С ХЛОРИДОМ АММОНИЯ</i>	
Борисов В.А., Крайденко Р.И.	157
<i>АЛЮМОМАРГАНЦЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ: ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ (ТЕМПЕРАТУРЫ И СРЕДЫ) НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА И АКТИВНОСТЬ В ОКИСЛЕНИИ СО</i>	
Булавченко О.А., Афонасенко Т.Н., Цырульников П.Г., Цыбуля С. В.	159
<i>ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА В РАЗЛОЖЕНИИ ОКСИДА АЗОТА НА МОДЕЛЬНЫХ ЗОЛОТЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ МЕТОДАМИ РФЭС И СТМ</i>	
А.В. Бухтияров, А.В. Нартова, Р.И. Квон	161
<i>Ni-Mo КАТАЛИЗАТОРЫ НА УГЛЕРОДНОМ НОСИТЕЛЕ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ</i>	
Василевич А.В., Бакланова О.Н., Княжева О.А., Лавренев А.В., Булчевский Е. А., Лихолобов В.А.	162
<i>КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕТРАСУЛЬФОФТАЛОЦИАНИНА КОБАЛЬТА ИММОБИЛИЗИРОВАННОГО В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ</i>	
Вашурин А. С., Пуховская С. Г., Футерман Н. А.	164
<i>НОВЫЕ БИКОМПОНЕНТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СПЛАВНОГО ТИПА ДЛЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ БЕНЗИНОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ</i>	
Гаврилов М.С., Ведягин А.А., Рыбинская А.А., Шубин Ю.В.	166
<i>РЕАКЦИИ СОВМЕСТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ БУТАНА И ГЕКСАНА В ПРИСУТСТВИИ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ АЛЮМОПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ</i>	
Голинский Д. В., Пашков В. В., Удрас И. Е., Паукштис Е. А., Белый А. С.	168
<i>КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ, В УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА</i>	
А.Н.Горяинова, Т.А.Крючкова, Ю.М.Серов, Т.Ф.Шешко	169

<i>ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ CO + O₂ НА КАТАЛИЗАТОРАХ Pd/CeO₂ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБЛАСТИ</i>	
Гуляев Р.В., Боронин А.И.	170
<i>ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ПЕРОВСКИТНЫХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ</i>	
Еремеев Н.Ф., Усольцев В.В., Садыков В.А.	172
<i>СИНТЕЗ, МОРФОЛОГИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЭРОГЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ CoO_x/MgO</i>	
Ильина Е. В., Мишаков И. В., Ведягин А. А.	174
<i>ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТОЯНИЯ ПЛАТИНЫ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУЛЬФАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ</i>	
Казанцев К.В., Смоликов М.Д., Бикметова Л.И., Затолокина Е.В., Белый А.С.	176
<i>АНИОН – РАДИКАЛЫ КИСЛОРОДА НА ГИДРАТИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА И ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ</i>	
Кенжин Р. М.	177
<i>ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГЛИЦЕРИНА</i>	
Козлова Е.А., Любина Т.П., Пармон В.Н. (kozlova@catalysis.ru)	178
<i>ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ СЕРЕБРЯНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ТЕРМОСИНТЕЗА</i>	
Котолевич Ю.С., Леонтьева Н.Н., Супрун Е.А., Цырульников П.Г., Гончаров В.Б.	180
<i>ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА FE-CO КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК</i>	
Д.В. Красников, В.Л. Кузнецов, А.Н. Шмаков, К.В. Елумеева	182
<i>ВЛИЯНИЕ АЗОТА И УГЛЕРОДА - ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ХЕЛАТНЫХ ЛИГАНДОВ, НА СТРОЕНИЕ И АКТИВНОСТЬ Co-Mo КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ</i>	
Леонова К.А., Климов О.В., Чесалов Ю.А., Кочубей Д.И., Зайковский В.И., Носков А.С.	184
<i>КОМБИНИРОВАННЫЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА</i>	
Ломоносов В.И., Гордиенко Ю.А., Синев М.Ю.	186
<i>НОВЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДОВ КАДМИЯ И ЦИНКА ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ПОД ВИДИМЫМ СВЕТОМ</i>	
Любина Т.П., Козлова Е.А.	187
<i>КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ Ag/SiO₂ В РЕАКЦИЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ</i>	
Мамонтов Г.В., Дутов В.В., Соболев В.И., Колтунов К.Ю., Зайковский В.И., Водянкина О.В.	189
<i>СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ Ni/La₂O₃ ДЛЯ АВТОТЕРМИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА МЕТАНА</i>	
Е.В. Матус, А.А. Безруков, И.З. Исмагилов, М.А. Керженцев, З.Р. Исмагилов	191

<i>ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА Pd/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА ДО ЭТИЛЕНА</i>	193
Мироненко О.О., Пономарева Г.А., Смоликов М.Д., Цырульников П.Г.	
<i>ЖИДКОФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ХЛОРНИТРОБЕНЗОЛОВ В ПРИСУТСТВИИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ</i>	195
Нецкина О.В., Тайбан Е.С., Комова О.В., Симагина В.И.	
<i>ФОРМИРОВАНИЕ ПАЛЛАДИЕВЫХ ВОЛОКОН ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО НА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПАЛЛАДИИ</i>	196
Никулин В.В., Саланов А.Н.	
<i>ФОРМИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ БОРИДОВ КОБАЛЬТА В СРЕДЕ ГИДРОЛИЗА БОРСОДЕРЖАЩИХ ГИДРИДОВ</i>	198
А.М. Озерова, В.И. Симагина, О.В. Комова, О.В. Нецкина, Г.В. Одегова, О.А. Булавченко, Д.Г. Келлерман	
<i>КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ 6-ГИДРОКСИКАПРОНОВОЙ КИСЛОТЫ ДО АДПИНОВОЙ КИСЛОТЫ</i>	200
П. В. Бердникова, П. В. Оленева, З. П. Пай	
<i>ИССЛЕДОВАНИЕ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА БРУКХАРТА МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭПР</i>	202
Петровский С.К., Крайкивский П.Б.	
<i>ПРИМЕНЕНИЕ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ ДЛЯ СИНТЕЗА ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ</i>	204
Потемкин Д.И., Снытников П.В., Бадмаев С.Д. [†] , Собянин В.А., Семитут Е.Ю., Плюснин П.Е., Шубин Ю.В., Филатов Е.Ю., Задесенец А.В.	
<i>ПРИМЕНЕНИЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В РЕАКЦИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ C-HAL СВЯЗЕЙ</i>	206
Приходько С.А., Адонин Н.Ю., Пармон В.Н.	
<i>ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА (2-D) ОКСИДНЫХ СТРУКТУР МЕДИ И ИХ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ В DeNO_x</i>	207
Сальников А.В., Яблокова А.Г., Васенин Н.Т., Литвак Г.С., Яшник С.А., Ануфриенко В.Ф., член-корр. Исмагилов З.Р.	
<i>РАЗРАБОТКА ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА ФЕНТОНА НА ОСНОВЕ ИЕРАРХИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТОВ</i>	209
Сашкина К. А., Пархомчук Е.В., Рудина Н.А., Пармон В.Н.	
<i>АКТИВНЫЙ КИСЛОРОД НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА МЕДИ (II) В РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО.</i>	211
Свинцицкий Д.А., Стадниченко А.И., Чупахин А.П., Славинская Е.М., Стонкус О.А., Боронин А.И.	
<i>КИНЕТИКА И АВТОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ РОСТА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛАХ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ ПАВ</i>	213
Сергиевская А.П.	

<i>ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РЕАКЦИИ НА ОБРАЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ СУБОКИСЛИТЕЛЬНОГО ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПИРОЛИЗА МЕТАНА НА ФЕХРАЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ.</i>	
Сигаева С. С., Слептерев А.А., Цырульников П. Г.	214
<i>ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКСИДОВ ЦЕРИЯ И ЦИРКОНИЯ В РЕАКЦИИ КЕТОНИЗАЦИИ ВАЛЕРИАНОВОЙ КИСЛОТЫ</i>	
Ю.А. Зайцева, М.Н. Симонов, А.А. Шутилов, Г.А. Зенковец, И.Л. Симакова	215
<i>ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПОНЕНТА НА ПОВЕДЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА Pt/SAPO-31 В ГИДРОПРЕВРАЩЕНИИ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА</i>	
Смирнова М.Ю., Кихтянин О.В., Рубанов А.Е., Ечевский Г.В.	217
<i>ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА Pd/Ga₂O₃ КАТАЛИЗАТОРОВ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА ДО ЭТИЛЕНА</i>	
Смирнова Н.С., Мироненко О.О., Шляпин Д.А., Аношкина Е. А., Темерев В. Л., Кибис Л. С., Боронин А.И., Кочубей Д.И., Цырульников П.Г.	219
<i>КАРБОНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКИ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА ПРИ СИНТЕЗЕ КАТАЛИЗАТОРОВ Pt/MgAlO_x</i>	
Степанова Л.Н., Бельская О.Б., Леонтьева Н.Н., Казаков М.О., Лихолобов В.А.	221
<i>ДЕФЕКТЫ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ КАК ЦЕНТРЫ СТАБИЛИЗАЦИИ ПЛАТИНЫ В КАТАЛИЗАТОРАХ РИФОРМИНГА</i>	
Трегубенко В.Ю., Удрас И.Е., Талзи В.П., Белый А.С.	223
<i>АВТОКОЛЕБАНИЯ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА И ЭТАНА НА Ni</i>	
В.В. Устюгов, Е.А. Лашина, В.В. Каичев, Н.А. Чумакова, Г.А. Чумаков, В.И. Бухтияров	224
<i>ОПТИМИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА КАТАЛИЗАТОРА Pt/V₂O₃-Al₂O₃ ДЛЯ ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ БЕНЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ФРАКЦИЙ</i>	
Федорова Е.Д., Казаков М.О., Лавренов А.В., Бельская О.Б., Буяльская К.С., Гуляева Т.И., Леонтьева Н.Н.	227
<i>СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДИМЕРИЗАЦИИ МЕТАНА НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ ЛАНТАНА СО СТРУКТУРОЙ АПАТИТА</i>	
Харламова Т.С., Матвеев А.С.	229
<i>ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ПРЕДШЕСТВЕННИКА И МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА АКТИВНОСТЬ И СТАБИЛЬНОСТЬ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА</i>	
Худорожков А.К., Просвирин И.П., Бухтияров В.И.	230
<i>ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОКСИДНОГО НОСИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА Pt-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ</i>	232
Чумаченко Ю.А., Булучевский Е.А., Лавренов А.В, Гуляева Т.И., Буяльская К.С., Кудря Е.Н., Дроздов В.А.	
<i>РЕГУЛИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ЧАСТИЦ Pt В Pt/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРАХ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО.</i>	
Шутилов А.А., Зенковец Г.А.	234

<i>ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА КАТАЛИЗАТОРЕ NiO/V₂O₃-Al₂O₃ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ</i>	
Волков А.А., Булучевский Е.А., Лавренов А.В.	420
<i>ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА НА КАТАЛИЗАТОРЕ PdO/SO₄²⁻-ZrO₂</i>	
Сайфулина Л.Ф., Булучевский Е.А., Лавренов А.В.	422
<i>Химическая технология</i>	
<i>ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПРЕИМУЩЕСТВА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА В МЕТАНОВО-ВОДОРОДНУЮ ГАЗОВУЮ СМЕСЬ ДЛЯ ПИТАНИЯ ЭНЕРГОУСТАНОВОК</i>	
Верниковская М.В., Снытников П.В., Кириллов В.А., Собянин В.А.	237
<i>СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИЦЕОЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ БЕТА/МОРДЕНИТ (BEA/MOR)</i>	
Гизетдинова А.Ф., Скорникова С.А., ² Колесников С.С., ¹ Целютина М.И.	239
<i>РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ГИДРОТРОПНОГО СПОСОБА ПЕРЕРАБОТКИ НЕТРАДИЦИОННЫХ ВИДОВ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ</i>	
Денисова М.Н.	241
<i>ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ФОРМ ИБУПРОФЕНА МЕТОДОМ СУБЛИМАЦИОННОЙ СУШКИ ЗАМОРОЖЕННЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМАХ С КЛАТРАТООБРАЗОВАНИЕМ</i>	
Е.Г. Зевак, А.Г. Огиенко, Е.В. Болдырева, В.В. Болдырев, А.Ю. Манаков, А.А. Огиенко, С.А. Мызь, А.С. Юношев	243
<i>ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ МОТОРНОГО ТОПЛИВА ИЗ МАЗУТА ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ</i>	
Козлов В.В., Восмериков А.В.	244
<i>СИНТЕЗ НОВЫХ ХИРАЛЬНЫХ ДИАМИНОВ ДИТЕРПЕНОВОГО РЯДА</i>	
Конев В.Н., Хлебникова Т.Б., Пай З.П.	245
<i>ИНИЦИИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЖЕЛЕЗА В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА</i>	
Котлова Е.С., Гришин Д.Ф.	246
<i>ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА КАЧЕСТВО СЕРНОЙ КИСЛОТЫ, ПРОИЗВОДИМОЙ ИЗ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ПРЕДПРИЯТИЙ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ И НЕФТЕХИМИИ</i>	
Н.В. Левин, В.В. Игин, Ю.В. Филатов, А.А. Жукова	248
<i>СИНТЕЗ ЭПОКСИСОЕДИНЕНИЙ ИЗ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА</i>	
Матцат Ю.В., Хлебникова Т.Б., Пай З.П.	249
<i>ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭПОКСИДИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ</i>	
Славгородская О.И., Бондалетов В.Г.	251
<i>КОНВЕРТИРОВАНИЕ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА В МЕТАНО-ВОДОРОДНЫЕ СМЕСИ ДЛЯ ПИТАНИЯ ЭНЕРГОУСТАНОВОК</i>	
Снытников П.В., Зырянова М.М., Амосов Ю.И., Беляев В.Д., Киреев В.В., Кузин Н.А., Кириллов В.А., Собянин В.А.	253

<i>ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА МЕТОДОМ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ С ИСЧЕРПЫВАЮЩИМ ФТОРИРОВАНИЕМ</i>	
Суханова Е.Н., Хитрин С.В., Фукс С.Л., Филатов В.Ю.	254
<i>РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ $K[C_6F_5BF_3]$</i>	
Шабалин А.Ю., Адонин Н.Ю., Бардин В.В., Пармон В.Н.	256
<i>КОНВЕРСИЯ БИОГАЗА В СИНТЕЗ-ГАЗ В ОБЪЕМНЫХ МАТРИЧНЫХ КОНВЕРТЕРАХ</i>	
Шаповалова О.В., Арутюнов В.С., Синев М.Ю., Шмелев В.М.	258
<i>НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИДА МАГНИЯ ДЛЯ ЗАПАСАНИЯ СРЕДНТЕМПЕРАТУРНОГО ТЕПЛА</i>	
Шкатулов А.И., Аристов Ю.И.	260
<i>ВЛИЯНИЕ ЗАРЯДОВОГО СОСТОЯНИЯ ПЛАТИНЫ И ЕЁ ЛОКАЛИЗАЦИИ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЮЩЕМ НОСИТЕЛЕ КАТАЛИЗАТОРА НА ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ БЕНЗОЛА</i>	
Белопухов Е.А., Белый А.С., Кирьянов Д.И., Смоликов М.Д., Зайковский В.И., Паукштис Е.А.	262
<i>ИССЛЕДОВАНИЕ $Pt/SO_4/ZrO_2$ СИСТЕМ НАНЕСЕННЫХ НА SiO_2 И Al_2O_3 МЕТОДАМИ ИКС СО И ПЭМ</i>	
Л.И. Бикметова, К.В. Казанцев, В.И. Зайковский, Е.А. Паукштис, М.Д. Смоликов, А.С. Белый	264
<i>ИЗУЧЕНИЕ НАПРАВЛЕНИЙ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА НА БИЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ КРЕКИНГА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАКСИМАЛЬНОГО ВЫХОДА БЕНЗИНА И ЛЕГКИХ ОЛЕФИНОВ</i>	
Липин П.В., Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Булчевская Л.А., Доронин В.П.	265
Стендовые доклады	
<i>Углеродные и неорганические материалы</i>	
<i>СИНТЕЗ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ С ЧАСТИЦАМИ ГЛОБУЛЯРНОГО УГЛЕРОДА, РАСПРЕДЕЛЕННЫМИ В АМОРФНОЙ, ПОРИСТОЙ МАТРИЦЕ</i>	
И.В. Аникеева, В.С. Солодовниченко, Ю.Г. Кряжев	270
<i>МИКРО- И МЕЗОПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ АДсорбенты, МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СУПЕРконденсаторов и носители катализаторов из высокозольной биомассы</i>	
Елецкий П.М., Яковлев В.А.	272
<i>ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ СИНТЕЗА НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ</i>	
Железников К.А, Зеленин В.И, Журавлев В. Д, Петров А.С.	273
<i>ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ РЕЗИН С ОКИСЛЕННЫМ ТЕХНИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ</i>	
Раздьяконова Г.И., Киселёва Е.А.	274
<i>ДИНАМИКА СТАБИЛИЗАЦИИ УПАКОВКИ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ ПРИ ИХ КОМПАКТИРОВАНИИ СЖАТИЕМ</i>	
Раздьяконова Г.И., Киселёва Е.А.	276

<i>МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНОГО ГЕМОСОРБЕНТА ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ</i>	
Корниенко Н.В., Пьянова Л.Г., Бакланова О.Н., Княжева О.А., Седанова А.В.	278
<i>ИЗУЧЕНИЕ ПРОЛОНГИРОВАННОГО ДЕЙСТВИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО ВЕТЕРИНАРНОГО ПРЕПАРАТА «БЕТУЛИН В УГЛЕРОДНОЙ МИКРОСФЕРЕ»</i>	
Корниенко О.С., Пьянова Л.Г., Дроздов В.А., Седанова А.В., Лавренов А.В.	279
<i>ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ МЕТАЛЛОВ, НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛХЛОРИДА С ВИНИЛИДЕНХЛОРИДОМ.</i>	
Костюченко А.С., Фисюк А.С., Кряжев Ю.Г.	280
<i>ПЬЕЗОРЕЗИСТИВНЫЙ ЭФФЕКТ В ГРАФЕНОВЫХ ЛЕНТАХ РАЗНЫХ ТИПОВ</i>	
Ляпкосова О.С., Лебедев Н.Г.	281
<i>ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ И ИХ СОСТАВЛЯЮЩИХ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДЕФРАКЦИИ</i>	
Ю.В. Суловикин, А.Д. Морозов, И.В. Муромцев, А.А. Дроздов.	283
<i>СОСТАВ И МОРФОЛОГИЯ КАЛЬЦИЙАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МИКРОСФЕР</i>	
Орешкина Н.А., Мазурова Е.Н., Шаронова О.М.	284
<i>ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА НА pH ЕГО ВОДНОЙ СУСПЕНЗИИ</i>	
Раздьяконова Г.И., Гиренко М.М., Панфилова Т.А.	286
<i>ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ПЛАТИНЫ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ УГЛЕРОДМИНЕРАЛЬНОМ СОРБЕНТЕ</i>	
Коваленко Т.А., Помыткина Е.Н., Адеева Л.Н.	288
<i>ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ ПИРОЛИЗА МЕТАНА НА МОРФОЛОГИЮ УГЛЕРОДНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ.</i>	
Райская Е.А., Сигаева С.С., Цырульников П.Г., Плаксин Г.В.450	289
<i>ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ</i>	
Ю.В. Суловикин, А.Д. Морозов, А.Г. Шайтанов, И.В. Резанов	290
<i>ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЁНОК ZrO₂ ПО МЕТОДУ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ</i>	
Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.	292
<i>ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ, НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРА КР И НАНОСТРУКТУРА ДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА</i>	
А.Г. Шайтанов, Ю.В. Суловикин, И.В. Резанов, А.Д. Морозов.	293
<i>Аналитическая химия и физико-химические методы исследования</i>	
<i>ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ПРОФИЛЕЙ СТЕРОИДНЫХ ГОРМОНОВ</i>	
Объедкова Е.В., Карцова Л.А., Бессонова Е.А., Кирсанов Д.О.	296

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПО ДАННЫМ МУРР

Полуянов С.А., Кузин Т.М., Тузикова Н.А., Ларичев Ю.В., Тузиков Ф.В. 297

*Кинетика и катализ***Au-Fe/ γ -Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ СО В СМЕСИ С NH₃**

Е. А.Редина, Н.А. Давшан, О. А. Кириченко, Л.М Кустов 299

ГИДРИРОВАНИЕ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА N- АЦЕТИЛ- α -АМИДОКОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ НА СИСТЕМЕ БИС-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТ ПАЛЛАДИЯ-($-$)-ЦИНХОДИНИН

К.И. Лубенцова, Д.В. Озолин 301

РАЗРАБОТКА ОДНОМЕРНОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ РЕАКТОРА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА

Гордиенко Ю.А., Ломоносов В.И., Синев М.Ю., Ермолаев В.С. 302

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ Na-W-Mn/SiO₂ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДИМЕРИЗАЦИИ МЕТАНА

Е.В. Матус, А.А. Безруков, И.З. Исмагилов, М.А. Керженцев, З.Р. Исмагилов 303

ПРОСТЕЙШАЯ МОДЕЛЬ САМОСТРУКТУРИРУЮЩЕГОСЯ АДсорбЦИОННОГО МОНОСЛОЯ ТРИМЕЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПОВЕРХНОСТИ С ТРЕУГОЛЬНОЙ СИММЕТРИЕЙ

Акименко С.С., Горбунов В.А., Фефелов В.Ф. 305

РЕДОКС-СИНТЕЗ Au-Ru/ γ -Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ СО В СМЕСИ С NH₃

Е. А. Редина, Н.А. Давшан, О. А. Кириченко, Л.М Кустов 306

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА

Уваркина Д.Д., Гынгазова М.С. 308

ВЛИЯНИЕ АДсорбЦИИ КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА НА ПРОВОДИМОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ ПЛЕНКИ SnO₂

Гатин А.К., Гришин М. В., Кирсанкин А.А., Трахтенберг Л.И., Шуб Б.Р. 429

*Химическая технология***СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ К ФЕРМЕНТАЦИИ ГИДРОТРОПНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗ**

Макарова Е.И. 311

СИНТЕЗ 5-ФТОРМЕТИЛФУРФУРОЛА ИЗ 5-БРОММЕТИЛФУРФУРОЛА

Черняк М.Ю., Тарабанько В.Е., Смирнова М.А., Морозов А.А. 313

НОВЫЙ ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 3-МЕРКАПТОПИРИДИН-2(1H)-ОНОВ

Савченко О.А*., Богза Ю.П., Гончаров Д.С., Фисюк А.С. 314

СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СО И H₂ В ПРОТОЧНОМ И ПРОТОЧНО-ЦИРКУЛЯЦИОННОМ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Яковенко Р.Е., Савостьянов А.П., Нарочный Г.Б., Земляков Н.Д., Бакун В.Г. 315

**ПОЛУЧЕНИЕ ВАНИЛИНА И СИРЕНЕВОГО АЛЬДЕГИДА ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА
БИОБУТАНОЛА***К.Л. Кайгородов, А.А. Ильин, Н.В. Коропачинская, Ю.В. Челбина*

427

Тезисы заочных участников*Углеродные и неорганические материалы***ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО И ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА КАОЛИНОВЫХ ГЛИН
РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НА СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПАСТ НА ИХ
ОСНОВЕ***А.Ш. Абдулганеева, Е.Ю. Ситникова, А.А. Ламберов*

320

**ПОЛИЯДЕРНЫЕ КЛАСТЕРЫ И КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И СЕМЕЙСТВА
ЖЕЛЕЗА С ТРИС(ГИДРОКСИМЕТИЛ)ФОСФИНОМ (ТНР)***А.В. Анюшин*

322

**ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БИОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОРУНДА И ТРИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ***Байкина Л.К., Полуобяров В.А., Волоскова Е.В., Горбунов Ф.К.*

323

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ФИЛЬТРЫ – НЕЙТРАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ СВС
МАТЕРИАЛОВ И МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ ЦЕОЛИТА***А.Г. Бебия, Л.Ю. Атюцкая*

325

**АНАЛИЗ КИНЕТИЧЕСКИХ И СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ
ПО ДАННЫМ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ И ТЕРМОДЕСОРБОМЕТРИИ***Бервено А.В.*

327

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА БИОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КОРУНДА И
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО КОЛЛАГЕНА***Волоскова Е.В., Полуобяров В.А., Байкина Л.К., Горбунов Ф.К.*

329

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА
ОКСИДРЕДУКТАЗНУЮ АКТИВНОСТЬ ЧЕРНОЗЕМА ТИПИЧНОГО***Косолапова Н.И.*

331

**СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ДИОКСИДА ЦЕРИЯ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ
МЕТОДОМ***Буйновский А.С., Обходская Е.В., Сачков В.И.*

334

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКОПОРИСТОГО КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА
ПОЛИКОМПОНЕНТНЫМ КРЕМНЕЗОЛЕМ***Солнышков И.В., Порозова С.Е.*

336

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ АППЛИЦИДНЫХ ГЕЛЕВЫХ СИСТЕМ*Сухарев Ю.И., Тарамина Е.В., Лебедева И.Ю., Апаликов В. О.*

337

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СОРБЦИОННЫХ КОЛЛОИДНЫХ
ОКСИГИДРАТНЫХ СИСТЕМ***Сухарев Ю.И., Тарамина Е.В., Казак В.М., Лебедева И.Ю., Апаликов В.О.*

338

<i>ПРИРОДА САМОПРОИЗВОЛЬНЫХ ТОКОВЫХ ВЫПЛЕСКОВ И ИЗМЕНЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ КОЛЛОИДНЫХ КОГЕРЕНТНЫХ ОКСИГИДРАТНЫХ СИСТЕМ.</i>	
Сухарев Ю.И., Апаликова И.Ю., Тарамина Е.В., Лебедева И.Ю.	340
<i>Аналитическая химия и физико-химические методы исследования</i>	
<i>ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ ТЕСТОВ: TETRAHYMENA PYRIFORMIS, SCENEDESMUS QUADRICAUDA И CRICETULUS GRISEUS (CHINESE HAMSTER) В МОНИТОРИНГЕ СОСТОЯНИЯ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ</i>	
Андрияшина Т.В., Пятенко В.С.	343
<i>МЕХАНОАКТИВАЦИЯ ПОРОШКОВ ЦЕОЛИТА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОРБЦИИ РАЗЛИВОВ НЕФТИ НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДЫ</i>	
Л.Ю. Атюцкая, А.Г. Бебия	345
<i>СОЧЕТАНИЕ МЕТОДОВ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО И ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЙ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АРИЛ- И ГЕТАРИЛФОРМАЗАНОВ С ИОНАМИ ЛАНТАНА</i>	
Двоскин Е.А., Морозов И.Ю., Первова И.Г., Маслакова Т.И.	347
<i>ПОСТРОЕНИЕ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ДЛЯ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ МОДЕЛИ ДИМЕРОВ НА СТУПЕНЧАТОЙ ПОВЕРХНОСТИ</i>	
Евсеева С.И., Мышлявцев А.В.	349
<i>ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ</i>	
Жданова А.В., Иларионов С.А.	351
<i>ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ПРИРОДНЫХ И ПИТЬЕВЫХ ВОДАХ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ</i>	
Зимонин Д.В., Бурмакина Г.В., Жижаев А.М., Бондарева Л.Г., Рубайло А.И.	353
<i>ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАТУРАЛЬНЫХ И ИСКУССТВЕННЫХ МАТРИЦ В КАЧЕСТВЕ ТВЕРДОФАЗНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЗЭ (III)</i>	
Колташева А.В., Маслакова Т.И., Первова И.Г.	355
<i>ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ</i>	
Лопатников А. И., Поваров В. Г., Гейбо Д. С., Булатова А. В.	356
<i>ЛОКАЛЬНАЯ ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СПЛАВОВ</i>	
Мажаева О.А., Рублинецкая Ю.В., Слепушкин В.В., Коврига Ю.П.	358
<i>РАЗРАБОТКА МЕТОДИК АНАЛИЗА БЮГЕЛЬНЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ ICP-OES</i>	
О.А. Пивоварова, Д.Г. Лисиенко, М.А. Домбровская, И.Б. Курбатова	359
<i>СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МЕРКАПТАНОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ.</i>	
Плетнева И.В., Гаврилов Ю.А., Силкина Е.Н., Мельников В.П., Лейпунский* И.О.	360
<i>НОВЫЕ ПОДХОДЫ В ОПРЕДЕЛЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В ВИНАХ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА</i>	
Попова О.В. ³ , Сурсякова В.В., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И.	362

<i>PLOT-КОЛОНКИ НА ОСНОВЕ НОВЫХ ДЕНДРИТНЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЕЛКОВ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОХРОМАТОГРАФИИ</i>	
Потолицына В.Е., Карцова Л.А, Бессонова Е.А., Поликарпов Н.А.	363
<i>ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГЕТАРИЛФОРМАЗАНОВ С АММИАКОМ В СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ</i>	
Смирнов А.С., Первова И.Г.	365
<i>ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛОВ В ПРИРОДНЫХ И ПИТЬЕВЫХ ВОДАХ МЕТОДАМИ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА</i>	
Сурсякова В.В., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И.	366
<i>АЛГОРИТМ НАХОЖДЕНИЯ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ РАЗДЕЛЕНИЯ АНИОНОВ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА С КОСВЕННЫМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ И НЕОБРАЩЕННЫМ ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКИМ ПОТОКОМ</i>	
Сурсякова В.В., Калякин С.Н., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И.	367
 <i>Кинетика и катализ</i>	
<i>КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ СТАЛИ СТ.3 В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ H₂SO₄</i>	
Тюрин А.Г., Бирюков А.И., Костенок А.И.	372
<i>ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА В МИКРОКАНАЛЬНОМ РЕАКТОРЕ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА</i>	
Воронцов В.А., Радаев В.В.	373
<i>КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ВАНАДИЯ (+5) И (+3) С 2,6-БИС-(ДИФЕНИЛИМЕТАНОЛ)-ПИРИДИНОМ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА</i>	
Колосов Н.А., Курмаев Д.А., Гагиева С.Ч., Тускаев В.А.	375
<i>МОДЕЛЬ РЕАКЦИИ ВОДЯНОГО ПАРА С ТВЕРДЫМ УГЛЕРОДОМ, ИНИЦИИРУЕМАЯ АДСОРБЦИЕЙ ВОДЯНОГО ПАРА НА УГЛЕРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ</i>	
Костенко С.С., Иванова А.Н	377
<i>ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ В КРЕКИНГЕ ПРОПАНА</i>	
Маркова Е.Б., Красильникова О.К., Серов Ю.М.	379
<i>новые металлокомплексные системы, содержащие кобальт(II) и железо(II), для реакции олигомеризации олефинов</i>	
Павлова И.С., Белов Г.П., Хасбиуллин И.И., Первова И.Г., Липунов И.Н.	380
<i>СОСТОЯНИЕ ПАЛЛАДИЯ В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ГИДРИРОВАНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕМЕНТНЫМ ФОСФОРОМ</i>	
Скрипов Н.И, Степанова Т.П., Махлянова А.М.	381
<i>ВЛИЯНИЕ ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК Co(Ni)Mo/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ ГДС АКТИВНОСТЬ В ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ</i>	
Солманов П.С., Максимов Н.М., Дряглин Ю.Ю., Самсонов В.С.	382

МИКРО- И МЕЗОПОРИСТЫЕ ЭЛЕМЕНТОСИЛИКАТЫ В СИНТЕЗЕ ДИБУТИЛОВОГО ЭФИРА АЗЕЛАИНОВОЙ КИСЛОТЫ	
Сулейманова А.М., Абдульманова Л.К., Ханафина Г.З., Григорьева Н.Г.	384
ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА АЗОТИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ В ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ	
Яновская С.С., Сагаченко Т.А.	386
<i>Химическая технология</i>	
СИНТЕЗ ПРОТОНИРОВАННЫХ ПОЛИДИАЛЛИЛАМИНОВ — НОВЫХ ПОЛИМЕРОВ С ВЫСОКОЙ АНТИМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТЬЮ	
О.А. Алдушина, Н.А. Клещева, М.П. Филатова, М.О. Шлеева, Л.М. Тимофеева	389
КАТАЛИЗАТОРЫ ПАРОФАЗНОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ ГЛИЦЕРИНА В АКРОЛЕИН	
Белоусов А.С., Данов С.М., Есипович А.Л.	391
СИНТЕЗ ФТАЛОДИНИТРИЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ НАФТАЛИМИДНЫЕ ФРАГМЕНТЫ	
Буков В.А., Зимин А.В., Юрре Т.А., Рамш С.М.	392
СИНТЕЗ 3-ТОЗИЛПИРИДИН-2(1Н)-ОНОВ НА ОСНОВЕ N-(3-ОКСОАЛКЕНИЛ)АМИДОВ	
Гончаров Д.С., Фисюк А.С.	394
ВЛИЯНИЕ НАНОДИСПЕРСНОГО КОРУНДА НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИТЬЕВОГО ПОЛИУРЕТАНА ГОРЯЧЕГО ОТВЕРЖДЕНИЯ	
Горбунов Ф.К., Полубояров В.А., Байкина Л.К., Волоскова Е.В.	395
ФОСФОРИРОВАННЫЕ БИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛОВ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА	
Далматова Н.В., Садыкова Ю.М., Бурилов А.Р., Бухаров С.В.	397
ОДНОРЕАКТОРНЫЙ АТОМ-ЭКОНОМНЫЙ СИНТЕЗ 1-ОРГАНИЛОКСИ)ЭТИЛДИСЕЛЕНОФОСФИНАТОВ ИЗ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ, ВТОРИЧНЫХ ФОСФИНОВ И ЭЛЕМЕНТНОГО СЕЛЕНА	
Колыванов Н.А., Высоцкая О.В., Артемьев А.В.	399
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ КОНТУРЕ С РОТОРНО-ПУЛЬСАЦИОННЫМ АППАРАТОМ	
Кухленко А.А.	400
ПОЛУЧЕНИЕ АНТИАДГЕЗИОННЫХ И АНТИПРИГАРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИИ И ЕГО СПЛАВАХ	
Михалицын А.А., Фукс С.Л., Хитрин С.В.	402
СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ 8-ГИДРОКСИ-6,7-ДИФТОР-2-СТИРИЛХИНОЛИНОВ	
Т.В. Ступина, Н.А. Малых, Э.В. Носова, Г.Н. Липунова, В.Н. Чарушин	404
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ КОНТУРЕ, СОДЕРЖАЩЕМ РОТОРНО-ПУЛЬСАЦИОННЫЙ АППАРАТ	
Орлов С.Е., Кухленко А.А.	405

<i>ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ТИОНОВ С РАЗЛИЧНЫМИ МОНОЭЛЕКТРОФИЛАМИ</i> А. А. Ржевский, Е. М. Алов, Н. П. Герасимова, Е. В. Жихарев, Е. А. Зайчикова, Г. А. Плотников	407
<i>ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ФТОРПОЛИМЕРОВ И ФТОРГУГЛЕРОДОВ В ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ЦИНК-ФТОРПОЛИМЕР (ФТОРУГЛЕРОД)</i> Рязанцева Е.А., Фукс С.Л., Хитрин С.В.	408
<i>ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕ-ГАЗА С РЕГУЛИРУЕМЫМ СООТНОШЕНИЕМ $H_2\backslash CO$ ИЗ УГЛЕЙ</i> Нарочный Г. Б., Салиев А. Н.	410
<i>РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФОРМОВАННОГО СИЛИКАЛИТА ТИТАНА ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ФРАКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ $C_6.C_9$</i> Данов С. М., Федосова М. Е., Федосов А. Е., Лунин А. В., Орехов С. В.	411
<i>АКТИВНОСТЬ МЕДЬХРОМСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ОЧИСТКЕ ВОДОМЕТАНОЛЬНОЙ ФРАКЦИИ</i> Щанкина В.Г.	413
<i>РЕАКЦИИ 5-(БРОМАЦЕТИЛ)ТИОФЕН-3-СУЛЬФОНИЛАМИДОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ ТИАЗОЛА И ТИАДИАЗОЛА</i> Юровский А.М., Тарасов А.В.	414

Лекция Спонсора

<i>СОВРЕМЕННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИНВЕСТИРОВАНИЯ ИННОВАЦИОННЫХ ПРОЕКТОВ</i> Федосов Д.В.	426
--	-----

Научное издание

Труды Всероссийской
научной молодежной школы – конференции
«Химия под знаком СИГМА:
исследования, инновации, технологии»

Материалы опубликованы в авторской редакции .

Ответственный за выпуск, компьютерная верстка:
Хабибулин Д.Ф.

Подписано в печать 03.05.2012 в 12:30. Заказ №54.
Формат 60x84/8. Усл. печ. л. 56. Тираж 225 экз.
Отпечатано на полиграфическом участке издательского отдела
Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5

Определяющие Ваш Успех

Инновационные технологии в масс-спектрометрии



- Ion Trap: серия amaZon
- ESI-(Q)-TOF: серия micrOTOF
- UHR-TOF: maXis
- MALDI-TOF(/TOF): серия flex
- FTMS: серия solarIX

For research use only.
Not for use in diagnostic procedures.

Протеомика

- Стратегии Top-down и Bottom-up
- Универсальный количественный анализ
- Детальный анализ цельных белков и ПТМ

Анализ биомаркеров

- Решения для MALDI Imaging
- Профилирование с LC-MALDI и LC/ESI-MS
- Идентификация бактерий с помощью MALDI Biotyper

Малые молекулы/Метаболиты

- Быстрый одновременный скрининг большого числа мишеней
- Судебная токсикология
- Анализ пестицидов и продуктов питания

По вопросам приобретения, использования и обслуживания масс-спектрометров Bruker Daltonics обращайтесь к нам! www.bruker.ru

Москва +7(495) 5179284 ms@bruker.ru
Новосибирск +7(383) 3190789 novosibirsk@bruker.ru

Направленный скрининг

- Профилирование метаболитов с LC/MS
- Дополнительные возможности за счет параллельного ЯМР анализа
- Империческое определение молекулярных формул

Аналитические решения для достижения высочайших результатов от компании Bruker



Газовая хроматография



ГХ-МС



ИСП-МС

- Лидирующая на рынке производительность
- Постоянная методическая и техническая поддержка
- Универсальный подход

For research use only. Not for use in diagnostic procedures.

- Новая серия газовых хроматографов 400 GC компании Bruker обеспечивает самое быстрое разделение, высокую степень надежности результатов и широчайший спектр решаемых задач.
- ГХ-квадрупольные масс-спектрометрические системы серии SCION от лидера в технологии разработки квадрупольных систем, обеспечивают высокую чувствительность, универсальность в создании метода анализа и надежность результатов – все то, что Вы привыкли ожидать от компании Bruker.
- Выбирая ИСП-МС для элементного анализа, Вы никогда не найдете более простого прибора, чем аuroга m90. Он идеально подходит для рутинных анализов в промышленных лабораториях, лидирует в чувствительности определения и простоте работы с программным обеспечением.

По вопросам приобретения обращайтесь к нам!
ООО „Брукер“, г. Москва, ул. Пятницкая д.50/2 стр.1
Тел. +7(495)517-9284, Факс +7(495)517-9285
ms@bruker.ru, www.bruker.ru

GC, GC/MS & ICP-MS