

**СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

**Отделение химии и наук о материалах СО РАН
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Совет научной молодежи ИК СО РАН**

**РЕГИОНАЛЬНЫЙ МОЛОДЕЖНЫЙ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ФОРУМ**

СибХИТ-2008



**«Сибирь – Химия, Инновации,
Технологии»**

МАТЕРИАЛЫ

Новосибирск – 2008

УДК 54

Материалы Регионального научно-технического форума «СибХИТ-2008», Конкурс «У.М.Н.И.К.», Новосибирск, 11 - 12 сентября 2008 г. – с. 75.

Программный комитет

Академик В.Н. Пармон, ИК СО РАН, Новосибирск (председатель)
Член-корр. В.И. Бухтияров, ИК СО РАН, Новосибирск (зам. председателя)
Академик Р.З. Сагдеев, МТЦ СО РАН, Новосибирск
Академик В.В. Власов, ИХБФМ СО РАН, Новосибирск
Член-корр. РАН В.А. Лихолобов, ИППУ СО РАН, Омск
Член-корр. РАН Н.З. Ляхов, ИХТТиМ СО РАН, Новосибирск
Академик Б.А. Трофимов, ИрИХ СО РАН, Иркутск
Член-корр. РАН Г.Л. Пашков, ИХХТ СО РАН, Красноярск
Член-корр. РАН А.Ф. Сафронов, ИПНГ СО РАН, Якутск
Д.х.н. В. П. Федин, ИНХ СО РАН, Новосибирск
Д.х.н. И.А. Григорьев, НИОХ СО РАН, Новосибирск
Д.ф.-м.н. С.А. Дзюба, ИХКиГ СО РАН, Новосибирск
Д.х.н. В.А. Собянин, НГУ, Новосибирск
Д.т.н. В.П. Потапов, ИУУ СО РАН, Кемерово
Д.б.н. А.А. Онучин, ИЛ СО РАН, Красноярск
Д.т.н. Л.К. Алтунина, ИХН СО РАН, Томск
Д.х.н. С.В. Сысолятин, ИПХЭТ СО РАН, Бийск

Организационный комитет

К.х.н. А.А. Ведягин, ИК СО РАН, Новосибирск (председатель)
К.х.н. А.В. Матвеев, ИК СО РАН, Новосибирск (зам. председателя)
К.х.н. Е.В. Староконь, ИК СО РАН, Новосибирск
К.х.н. А.И. Стадниченко, ИК СО РАН, Новосибирск
К.т.н. А.П. Коскин, ИК СО РАН, Новосибирск
Д.Ф. Хабибулин, ИК СО РАН, Новосибирск
Н.В. Мезенцева, ИК СО РАН, Новосибирск

Секретариат

О. П. Стояновская, ИК СО РАН, Новосибирск

© ИК СО РАН. 2008



Временная карта
 Регионального молодежного научно-технического форума
СибХИТ-2008
Сибирь – Химия, Инновации, Технологии

11 сентября

12 сентября

9.00	Регистрация участников <i>Холл 3 этажа ИК СО РАН</i>		
10.00	Открытие форума <i>Конференц-зал ИК СО РАН</i>	10.00	О12 Уваров <i>Конференц-зал ИК СО РАН</i>
10.20	О1 Бельская	10.20	О13 Задесенец
10.40	О2 Дмитриенко	10.40	О14 Харламова
11.00	О3 Павлова	11.00	О15 Непомнящих
11.20	Кофе-перерыв <i>Холл 3 этажа ИК СО РАН</i>	11.20	Кофе-перерыв <i>Холл 3 этажа ИК СО РАН</i>
11.40	О4 Исаев <i>Конференц-зал ИК СО РАН</i>	11.40	О16 Мальков <i>Конференц-зал ИК СО РАН</i>
12.00	О5 Коваленко	12.00	О17 Козлова
12.20	О7 Мазов	12.20	О18 Немыкина
12.40	Обед	12.40	О19 Семионова
		13.00	Обед
14.00	О8 Чеканцев <i>Конференц-зал ИК СО РАН</i>	14.00	О20 Усольцев <i>Конференц-зал ИК СО РАН</i>
14.20	О9 Юрьев	14.20	О21 Зарубина
14.40	О10 Гынгазова	14.40	О22 Свинцицкий
15.00	О11 Смышляева	15.00	Кофе-перерыв <i>Холл 3 этажа ИК СО РАН</i>
15.20	Кофе-перерыв, стендовая сессия <i>Холл 3 этажа ИК СО РАН</i>	16.00	Подведение итогов конкурса <i>Конференц-зал ИК СО РАН</i>
16.20-17.00	Круглый стол «Актуальные проблемы научной молодежи» <i>330 комната ИК СО РАН</i>	16.20	Круглый стол «Финансирование и поддержка исследовательских проектов молодых ученых» <i>Конференц-зал ИК СО РАН</i>

СОДЕРЖАНИЕ

Бельская Л.В., Голованова О.А. <i>Получение синтетических апатитов в условиях, приближенных к физиологическим</i>	7
Меньшиков С.Ю., Селезнев А.С., <u>Еранкин С.В.</u> , Хохлов С.Л. <i>Окисление водорода в газовых смесях на катализаторах NiO/C</i>	8
<u>Лебедев М.С.</u> , Аюпов Б.М., Смирнова Т.П. <i>Исследование многослойных диэлектрических структур на кремнии</i>	10
Найденко Е.С. <i>Синтез цитрата висмута-калия для медицины</i>	11
<u>Радио С.В.</u> , Гумерова Н.И., Павлий Ф.Н. <i>Синтез, структура и свойства гетерополигексавольфрамоникелата (+2) натрия</i>	13
Тимакова Е.В. <i>Осаждение бензоатов и салицилатов висмута из растворов минеральных кислот</i>	15
<u>Харитонов Ю.В.</u> , Шульц Э.Э., Толстикова Г.А. <i>Функционализированные производные ламбертиановой кислоты - ключевые соединения в синтезе биомолекул</i>	16
<u>Шаяпов В.Р.</u> , Аюпов Б. М., Суляева В. С. <i>Комплекс методов нулевого порядка для решения задач оптимизации и его применение в эллипсометрических исследованиях новых функциональных материалов</i>	18
Бельская Л.В. <i>Разработка новых неинвазивных методов диагностики по составу и структурным свойствам ротовой жидкости</i>	21
Гынгазова М.С. <i>Разработка компьютерной моделирующей системы для сопровождения процесса каталитического риформинга бензинов с движущимся слоем катализатора</i>	23
Дмитриенко Е.В. <i>Разработка нового универсального подхода параллельного анализа ДНК для создания надежных диагностических тест-систем</i>	26
Зарубина В.И. <i>Разработка нового типа кислородпроницаемых мембран на основе аллированного никеля</i>	28
Задесенец А.В. <i>Смешанные оксалаты платины и палладия с металлами первого переходного ряда – прекурсоры высокодисперсных биметаллических систем</i>	30
Исаев Н.П. <i>Развитие методов исследования механизма воздействия мембранных антибиотиков</i>	32
Коваленко К.А. <i>Гибридные материалы на основе нанопористых координационных полимеров</i>	33
Козлова Е.А. <i>Разработка бытового фотокаталитического очистителя воды с нанесенным катализатором</i>	36
Коледина К.Ф. <i>Информационно-аналитическая система кинетической модели реакции каталитического гидроалюминирования олефинов с помощью $ClAlBu_2$ (на основе элементарных стадий механизма действия Zr, Al- гидридных комплексов)</i>	39
Мазов И.Н. <i>Разработка новых композитных полимерных материалов на основе нанотрубок углерода</i>	42

Мальков В.С. <i>Разработка основ синтеза модифицированных глиоксалем карбамидоформальдегидных смол для производства низкотоксичных древесных плит</i>	44
Немыкина Е.И. <i>Разработка алюмохромового катализатора дегидрирования низших C₃-C₅ парафинов и их смесей</i>	46
Непомнящих Д.В. <i>Разработка технологии переработки отходов производства капролактама в высокооктановые присадки для моторных топлив</i>	48
<u>Павлова А.С.</u> , Миронов А.В. <i>Создание искусственных наноконструкций, содержащих реакционноспособную группировку, для направленного воздействия на патогенные нуклеиновые кислоты</i>	51
Свинцицкий Д.А. <i>Создание модельного катализатора на основе наноразмерного оксида меди (ii) для низкотемпературного окисления монооксида углерода</i>	53
Семионова Е.В. <i>Разработка катализатора и способа синтеза муравьиной кислоты путем газофазного окисления формальдегида</i>	55
Смышляева Ю.А. <i>Компьютерное моделирование процесса компаундирования товарных бензинов с учетом межмолекулярных взаимодействий компонентов смеси</i>	57
Уваров М.Н. <i>Исследование перспективных материалов для солнечных батарей на основе фуллеренов</i>	60
Усольцев В.В. <i>Разработка катализатора сжигания органических топлив для серийного каталитического теплогенератора локального теплоснабжения</i>	62
Харламова Т.С. <i>СЛА: твердые кислородпроводящие системы на основе силикатов лантана со структурой апатита</i>	64
Чеканцев Н.В. <i>Разработка интеллектуальной прогнозирующей системы для процесса изомеризации пентан-гексановой фракции</i>	68
Юрьев Е.М. <i>Разработка системы контроля катализаторов гидрирования на основе учета реакционной способности углеводородов</i>	69

Тезисы стендовых докладов

Новосибирск - 2008



ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ АПАТИТОВ В УСЛОВИЯХ, ПРИБЛИЖЕННЫХ К ФИЗИОЛОГИЧЕСКИМ

Бельская Л.В., Голованова О.А.

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

Известно, что апатиты бывают физиогенного (кости, зубы) и патогенного (кальцификаты сердечных клапанов, мочевые, почечные, зубные, слюнные камни и др.) происхождения. В последнее время существенно возрос интерес к изучению данных минералов, поскольку неорганическая часть костей и большинства патогенных образований человека представлены гидроксилapatитом $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$, в химическом плане наиболее близким минеральной составляющей кости; он прекрасно совместим с мускульной тканью и с кожным покровом, после имплантации может напрямую срастаться с костной тканью в организме. Кристаллы гидроксилapatита (ГА) микро- и наноразмера, как правило, имеют нестехиометрический состав, в них широко развиты изоморфные замещения. С целью изучения состава данных соединений осуществлен синтез ГА в условиях, приближенных к биологическим, в присутствии неорганических (ионы магния) и органических (аминокислоты, белок, глюкоза) добавок. Концентрации всех добавок варьировали, взяв в качестве исходных концентрации ионов, соответствующие их содержанию в ротовой жидкости и жидкой фазе зубного налета человека (Mg^{2+} - 0.4 моль/л; казеин – 1.0 г/л; глюкоза – 0.1008 г/л).

По предварительному термодинамическому расчету в изучаемых модельных растворах вероятно образование следующих малорастворимых соединений: $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (брушит); $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (октакальция фосфат) и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Сопоставляя индексы пересыщения, рассчитанные для фосфатов кальция различного стехиометрического состава, следует отметить, что в рамках выбранной термодинамической модели в изучаемых системах (при pH 5.2 – 8.0) наибольшую степень пересыщения имеет ГА. Известно, что брушит кристаллизуется при более низких значениях pH, чем апатит, и согласно нашим термодинамическим расчетам, является метастабильной фазой.

Результаты модельного эксперимента показали, что на первом этапе образуется брушит или смесь брушита и витлокита во всем диапазоне pH. При увеличении времени кристаллизации происходит переход брушита в более термодинамически стабильную фазу – ГА, причем скорость этого перехода зависит от pH раствора. Показано, что образование ГА в среде жидкой фазы зубного налета происходит за более короткий промежуток времени и во всем диапазоне pH, тогда как для раствора, моделирующего состав слюны, при $\text{pH} = 8.00 \pm 0.05$ фаза ГА так и не получена. Вероятно, более высокие концентрации неорганических компонентов в жидкой фазе зубного налета способствуют ускорению процессов минерализации в ротовой полости человека.

Значительная роль при образовании ГА принадлежит органическому веществу. В эксперименте с добавками белка (казеина), аминокислот (глутаминовой кислоты и серина) и глюкозы установлено, что твердая фаза во всех случаях представляет собой ГА. Присутствие в растворе добавок глюкозы способствует формированию хорошо окристаллизованного осадка в достаточно короткие сроки (время созревания осадка – 1 месяц). Отмечено также увеличение количества осадка при повышении содержания глюкозы в фазе. Напротив, в присутствии белка в растворе наблюдается ухудшение кристаллической структуры осадка, а также замедление образования твердой фазы. При сравнении масс осадков, полученных после одного месяца выдерживания из растворов

без добавок и с белком, было отмечено уменьшение количества твердой фазы, кристаллизующейся из водно-белкового раствора. В дальнейшем в обоих случаях наблюдалось увеличение массы осадков предположительно за счет дальнейшей кристаллизации из раствора, однако масса осадка из раствора с белком всегда была меньше, чем из раствора без добавок. Можно предположить, что наличие в среде белка стабилизирует коллоидные частицы за счет сил адсорбционного взаимодействия, тем самым, препятствуя коагуляции и формированию агрегатов, которые могут являться центрами кристаллизации при образовании ГА.

Известно, что ионы магния оказывают значительное влияние на вторичные процессы кристаллизации фосфатов кальция, протекающие в биологических системах. Поэтому параллельно был проведен эксперимент по изучению влияния добавок ионов магния на процесс кристаллизации в модельных системах ($\text{pH} = 7.00 \pm 0.05$). Установлено, что при увеличении содержания ионов Mg^{2+} происходит изменение фазового состава осадка. Так, при физиологической концентрации ($C = 0.4$ моль/л) твердая фаза представляет собой ГА, при трехкратном избытке магния – смесь ГА и брусита, при пятикратном избытке – только брусит, что свидетельствует об ингибирующем влиянии добавок ионов магния.

Таким образом, в результате проведенной работы было установлено, что присутствие исследуемых органических веществ (белок, глюкоза, аминокислоты) и ионов магния в ротовой жидкости человека оказывает влияние на структуру и состав ГА, а также сроки его образования. Кристаллизация с белком протекает медленнее и окристаллизованность осадка хуже, чем в случае с глюкозой. Следовательно, можно говорить об ингибирующем действии белка и ионов магния и промотирующей роли глюкозы в процессе формирования ГА в физиологических условиях.



ОКИСЛЕНИЕ ВОДОРОДА В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ НА КАТАЛИЗАТОРАХ NiO/C

Меньшиков С.Ю., Селезнев А.С., Еранкин С.В., Хохлов С.Л.
*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО
РАН*

620041, г.Екатеринбург, ул.С. Ковалевской/Академическая 22/20

При протекании процессов дегидрирования [1,2] в некоторых химических процессах в составе образующихся абгазов присутствует водород, который при определенной концентрации способен легко воспламениться на воздухе. Проблема утилизации парогазовых смесей такого состава (абгазов) традиционно решается путём их вторичного использования в ключевом каталитическом процессе синтеза после специального дожига на катализаторах глубокого окисления, содержащих Pd, Cs, Al.

Каталитическое окисление водорода на оксидных и металлических катализаторах изучено достаточно хорошо. Известно, что металлические Pd- и Pt-контакты являются катализаторами неселективного окисления горючих газов (таких как H_2 , CO и легких углеводородов). В то же время, оксидные катализаторы на основе переходных металлов зачастую инициируют окисление именно водорода в смеси горючих газов. Поэтому, в качестве катализатора нами был выбран оксид никеля, закрепленный на угле. Катализатор (NiO/C) готовили пропиткой древесного окисленного угля (статическая обменная емкость по никелю 6,2 мг/г угля) избыточным количеством водного раствора

соли никеля, с последующим удалением избытка раствора. Далее полученный образец сушили до постоянного веса и прокаливали при температуре 350°C в течение двух часов в инертной атмосфере аргона. Для NiO/C-образца динамическим методом импульсного титрования были получены следующие характеристики: дисперсность – 1,1 %; размер частиц никеля – 92 нм; удельная поверхность никеля – 7,3 м²/г. Удельная поверхность исходного угля составила 890±15 м²/г (определялась с помощью многоточечного метода БЭТ на приборе «СОРБИ N.4.1»).

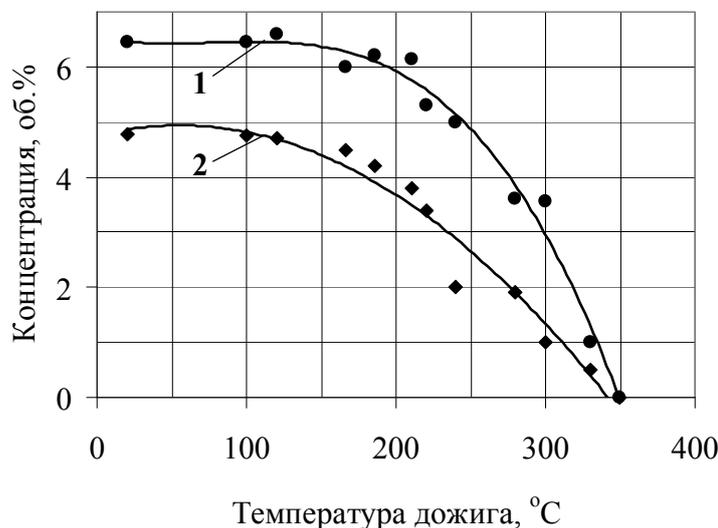


Рис.1. Зависимость концентрации H₂ (1) и O₂ (2) от температуры дожига в присутствии катализатора NiO/C

В нашей работе, стандартная газовая смесь, содержащая приблизительно 8 % водорода и 92 % азота, непрерывно поступала из баллона в реактор дожига. Кислород, необходимый для каталитического окисления водорода, подавался в реактор дожига из отдельного баллона. Скорость подачи газовой смеси составляла ~ 300 мл/мин, а кислорода ~ 20 мл/мин. За процессом окисления водорода во время эксперимента следили: непрерывно измеряя концентрации водорода и кислорода в осушенной газовой смеси на выходе из реактора дожига (с помощью газоанализатора «Тест 200»), при этом постепенного увеличивали температуру в реакторе от 20 до 350°C.

Таким образом выявлено, что дожиг на образце NiO/C в диапазоне температур в реакторе от 20 до 350°C позволил снизить концентрацию водорода на выходе из реактора с 6,44 % (при 20°C) до 0 % (при 350°C). При этом концентрация кислорода на выходе из реактора понизилась с 4,77 % (при 20°C) до 0 % (при 350°C). Экспериментальные результаты приведены на рис.1. Коэффициенты корреляции выше 90 %.

Литература

- [1]. Хохлов С.Л., Селезнев А.С., Меньшиков С.Ю., Петров Л.А., Еранкин С.В. // Утилизация абгазов в процессе парофазного синтеза глиоксаля // Тезисы докладов VI Всероссийской интерактивной конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии», 6-15 июня 2007. – Саратов: 2007. С. 85-87.
- [2]. Селезнев А.С., Еранкин С.В., Меньшиков С.Ю., Хохлов С.Л., Петров Л.А. // Синтез, изучение текстурных характеристик и каталитических свойств образцов, содержащих металлы на углеродных и оксидных носителях // Тезисы докладов Всероссийской научной молодежной школы-конференции химия под знаком «Сигма», 19-23 мая 2008. – Омск: 2008. С. 197-198.



ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СТРУКТУР НА КРЕМНИИ

Лебедев М.С., Аюпов Б.М., Смирнова Т.П.

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

Ввиду постоянного уменьшения размеров интегральных МОП-транзисторов, и, соответственно, уменьшения толщины затворного диэлектрика, стоит проблема высоких токов утечки через затвор при достигнутой толщине SiO_2 [1]. Замена SiO_2 на материал с более высоким значением диэлектрической проницаемости позволит создавать слои большей толщины с сохранением емкостных характеристик. В качестве затворного диэлектрика для замены двуокиси кремния испытываются пленки оксидов циркония, тантала, гафния и алюминия. Эти пленки также используются в оптике в качестве покрытий и интерференционных светофильтров. Композиции на основе диоксида гафния считаются наиболее перспективными материалами для интеграции в МОП-технологии в качестве затворного диэлектрика [2,3].

Целью данной работы являлась разработка новой методики на основе монохроматической нулевой эллипсометрии и использование этой методики для исследования послойного строения многослойных структур на кремнии.

Объектами исследования являлись пленки ZrO_2 , Ta_2O_5 , HfO_2 , Al_2O_3 и твердых растворов $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$, полученные методами химического и физического осаждения из газовой фазы. Параметры поляризации света, отраженного от поверхности исследуемой пленки, определялись на эллипсометре ЛЭФ-3М. Параметры поляризации отраженного света находились как минимум при семи углах падения света на образец в интервале 50° – 80° с шагом 5° . Послойное строение пленок определяется путем решения обратной задачи эллипсометрии. Решение обратной задачи в данной работе проводилось с помощью программы NELM, в которой для поиска минимума многопараметрической целевой функции реализован алгоритм Нелдера-Мида с поиском минимума целевой функции методом деформируемого многогранника [4].

Показана возможность применения метода эллипсометрии для исследования многослойных пленок и структур. Достоверность данных, получаемых этим методом, была подтверждена методом РФЭ-спектроскопии.

Исследовано послойное строение структуры $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ и показано, что на границе раздела HfO_2/Si образуется слой силиката гафния в результате протекания твердофазной реакции $\text{HfO}_2 + \text{SiO}_2 = \text{HfSiO}_4$ ($\Delta H = -13 \text{ кДж/моль}$).

Исследование структур HfO_2/Si , ZrO_2/Si , $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Si}$ после их отжига в атмосфере кислорода показало, что исследуемые оксиды проницаемы для диффузии кислорода, и в процессе отжига происходит увеличение толщины SiO_2 , что может приводить к существенному уменьшению диэлектрической проницаемости структуры.

Установлено, что пленки Al_2O_3 непроницаемы для диффузии кислорода, что указывает на перспективность этого материала в качестве защитного слоя.

Оптимизирован процесс получения слоев твердых растворов $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$, позволяющий получать слои с однородным распределением элементов.

Литература

- [1]. Packan P.A. // Pushing the limits // Science 1999. V. 285. № 5436. P. 2079-2082.
- [2]. Robertson J. // High dielectric constant oxides // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2004. V. 28. P. 265-291.

[3]. Яковкина Л.В., Кичай В.Н., Смирнова Т.П., Каичев В.В., Шубин Ю.Н., Морозова Н.Б., Жерикова К.В., Игуменов И.К. // Синтез и свойства тонких пленок HfO_2 // Неорганические материалы. 2005. Т. 41. С. 1474-1479.

[4]. Химельблау Д. // Прикладное нелинейное программирование. – М.: Мир, 1975, 534 с.



СИНТЕЗ ЦИТРАТА ВИСМУТА-КАЛИЯ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ

Найденко Е.С.

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

Соединения висмута благодаря своей антимикробной активности давно используются в медицине для лечения различных заболеваний. Среди современных висмутсодержащих лекарственных препаратов особое место занимает коллоидный висмутовый субцитрат (CBS), который является основным компонентом лекарственных препаратов для лечения язвенных болезней желудка и двенадцатиперстной кишки («Де-Нол», фирма «Gist Brocades» Нидерланды; «Трибимол», фирма «Togent», Индия) [1]. Он представляет собой хорошо растворимую в воде комплексную соль, в состав которой кроме цитрата висмута входят также катионы калия и аммония. Висмутсодержащие медицинские препараты получают обычно осаждением при сливании кислых висмутсодержащих растворов и соответствующих растворов органических соединений (карбоновых кислот, спиртов, фенолов и др.) при строгом соблюдении значений pH и температуры. При этом возможно загрязнение продукта соосаждаемыми вместе с висмутом примесными металлами (свинец, железо, мышьяк и т.д.). В настоящей работе исследован процесс синтеза высокочистого цитрата висмута по обменной реакции твердый основной нитрат висмута – раствор лимонной кислоты, а также процессы растворения цитрата висмута в растворе едкого кали. В качестве исходного твердого компонента использовали оксогидроксонитрат висмута состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ОГНВ), с содержанием примесей не более 10^{-2} - $10^{-7}\%$, условия получения и очистки которого описаны в работе [2].

Показано, что при комнатной температуре процесс протекает медленно (рис.1). Повышение температуры до 70°C и добавление азотной кислоты в систему до равновесного значения pH 0.5 увеличивает скорость процесса, и по данным РФА конечный продукт, представляющий собой цитрат висмута состава $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$, образуется уже через 15мин после начала реакции.

В табл.1 представлены результаты гидролитической переработки металлического висмута состава (I) с получением цитрата висмута осаждением из висмутсодержащих нитратных растворов (II) и синтезом по реакции взаимодействия твердый основной нитрат – раствор лимонной кислоты. Как видно из таблицы, при использовании реакции обмена удается достичь более глубокой степени очистки конечного продукта.

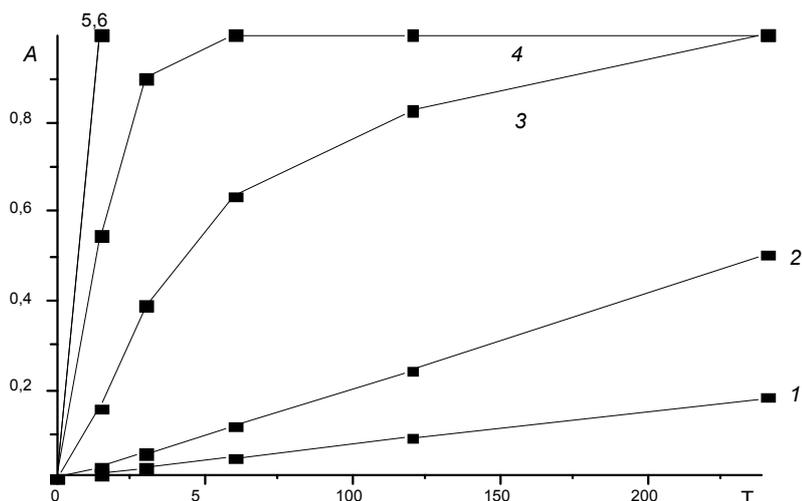


Рис.1. Зависимость отношения концентраций цитрат-ионов к висмуту(III) A (моль.моль⁻¹) в осадке от времени τ (с). Температура (°C): 20 (1, 3, 4), 50 (5), 70 (2, 6). Концентрация HNO₃ (M): 0 (1, 2), 0,25 (3), 0,5 (4, 5, 6).

Табл.1. Гидролитическая переработка технического оксида висмута (I) с получением цитрата (II, III)

Состав	Содержание примесей, %					
	Pb	Cu	Ag	Fe	Zn	Cd
(I)	1,2	9,7.10 ⁻³	5,6.10 ⁻²	6,2.10 ⁻³	6,5.10 ⁻⁴	3,0.10 ⁻³
(II)	8,0.10 ⁻³	1,2.10 ⁻⁵	3,0.10 ⁻⁴	6,0.10 ⁻⁴	1,0.10 ⁻⁴	1,2.10 ⁻⁴
(III)	5,2.10 ⁻⁵	1,0.10 ⁻⁶	3,0.10 ⁻⁴	1,0.10 ⁻⁴	1,0.10 ⁻⁵	5,0.10 ⁻⁶

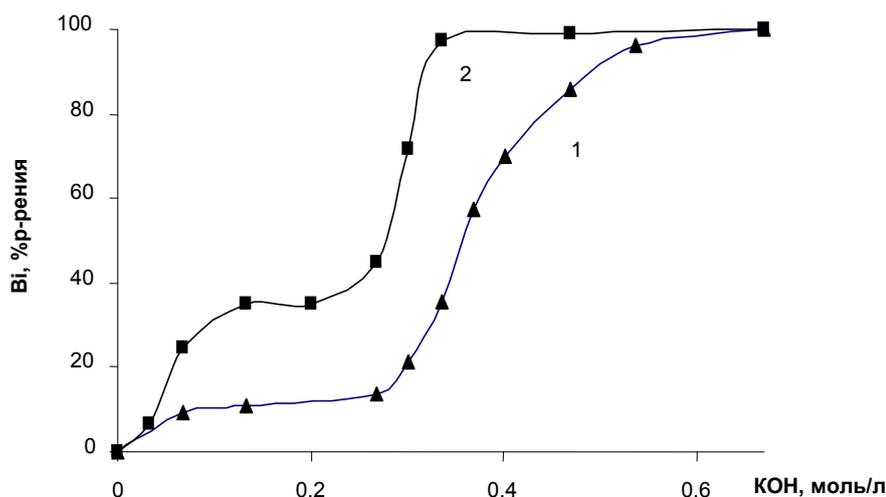


Рис.2. Зависимость растворения висмута (%) от концентрации добавляемого в систему едкого кали (моль/л), Температура (°C): 1- 20, 2 – 70

В работе были исследованы процессы взаимодействия твердого BiCit с растворами KOH различной концентрации (рис.2). Показано, что с увеличением концентрации едкого кали в системе степень растворения висмута сначала увеличивается медленно,

что связано с образованием калиевой формы цитрата висмута, а затем резко, за счет растворения полученного продукта. Повышение температуры способствует ускорению этих процессов.

Показано, что реакции взаимодействия цитрата висмута со щелочными реагентами могут быть использованы для получения коллоидного субцитрата висмута - субстанции для производства отечественных противоязвенных препаратов типа «Де-Нол».

Литература

- [1]. Машковский М.Д. Лекарственные средства. - Ч.1. – Новая волна. – М.: 1996.
 [2]. Юхин Ю.М., Даминова Т.В., Афонина Л.И. Синтез висмута нитрата основного// Химическая технология. – 2003. – Т.5, № 10. – С. 36 – 43.



СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГЕТЕРОПОЛИГЕКСАВОЛЬФРАМОНИКЕЛАТА (+2) НАТРИЯ

Радио С.В., Гумерова Н.И., Павлий Ф.Н.
 Донецкий национальный университет, Украина,
 83055, г. Донецк, ул. Университетская, 24

Гетерополисоединения молибдена и вольфрама являются основой многих эффективных катализаторов органического синтеза. Настоящая работа посвящена синтезу, определению кристаллической структуры и исследованию некоторых свойств гетерополигексавольфрамоникелата (+2) натрия $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$.

Кристаллы гетерополигексавольфрамоникелата (+2) натрия $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ выделены из раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ($C_{\text{Ni}} = 0.0167$ моль/л) – Na_2WO_4 ($C_{\text{W}} = 0.10$ моль/л) – HNO_3 ($C_{\text{H}^+} = 0.10$ моль/л) – H_2O через 4 месяца после приготовления. Выделенный состав идентифицирован химическим анализом, структурная принадлежность аниона установлена FTIR-спектроскопическим анализом («Spectrum ВХП») на основе литературных данных. Процесс термоллиза изучен методом дифференциально-термического анализа (Q 1500), фазы термоллиза идентифицированы рентгенофазным анализом («ДРОН-3»). Рентгеноструктурное исследование $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ выполнено на монокристалльном дифрактометре («Xcalibur-3»).

Основные кристаллографические параметры: $\text{H}_{38}\text{Na}_4\text{NiO}_{40}\text{W}_6$, $M_r = 1932.07$, триклинный, пр.гр. P-1, $a = 8.0089(11) \text{ \AA}$, $b = 10.5758(14) \text{ \AA}$, $c = 12.1987(16) \text{ \AA}$, $\alpha = 69.268(13)^\circ$, $\beta = 71.069(12)^\circ$, $\gamma = 83.816(11)^\circ$, $V = 914.0(2) \text{ \AA}^3$ при $T = 293 \text{ K}$, $Z = 1$, $\rho = 3.510 \text{ г/см}^3$, $R_F = 0.0277$, $wR^2 = 0.0469$ ($R_F = 0.0606$, $wR^2 = 0.0523$ по всем независимым отражениям), $S = 0.953$. Структура решена прямым методом и уточнена в анизотропном приближении. Атомы водорода найдены в разностном синтезе и уточнены в изотропном приближении с наложением геометрических ограничений. Расшифровка структуры показала, что в структуре $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ все атомы металлов находятся в октаэдрическом окружении. При этом координационная сфера атома никеля состоит только из гидроксильных групп, атомов вольфрама – из атомов кислорода и тех же гидроксильных групп; атомы натрия соединены с гетерополианионом через терминальные атомы кислорода полианиона и окружены молекулами воды, так что натриевые октаэдры соединяются в пары посредством

общего ребра. При упаковке в кристалл металлоатомы гетерополианиона располагаются в плоскостях, параллельных (1-10), и слои полианионов чередуются со слоями натриевых октаэдров в направлении оси *y*. Все кислородные атомы, за исключением O₈ и O₉, входящих в координационную сферу атомов вольфрама и натрия, участвуют в образовании трехмерной системы водородных связей в структуре. На рис. 1 показана кристаллическая упаковка, схема нумерации и эллипсоиды тепловых колебаний в Na₄[Ni(OH)₆W₆O₁₈]·16H₂O.

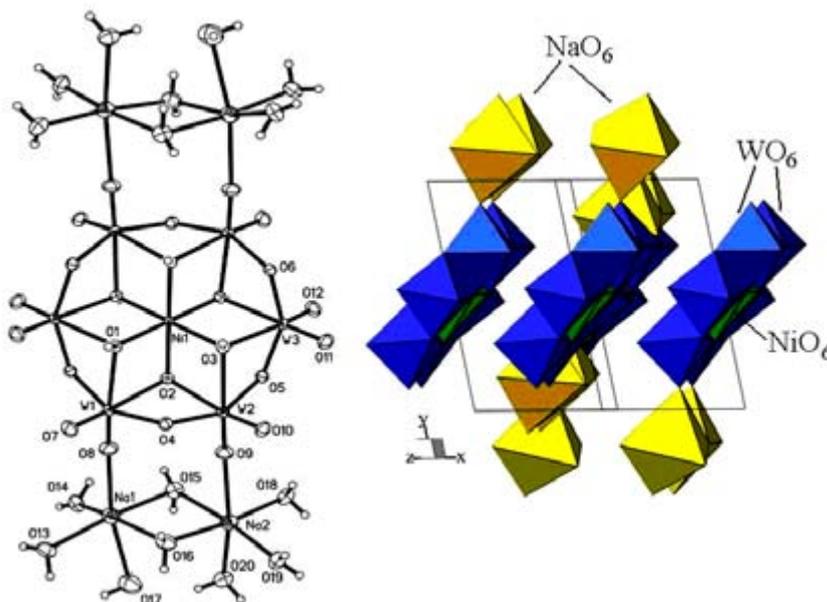
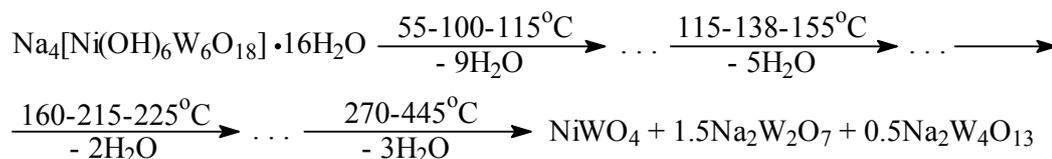


Рисунок 1. Строение полианиона, координация натрия и кристаллическая упаковка в структуре Na₄[Ni(OH)₆W₆O₁₈]·16H₂O.

Методом ДТА установлено, что процесс термолита Na₄[Ni(OH)₆W₆O₁₈]·16H₂O протекает в несколько стадий, обусловленных процессом дегидратации соединения. Полное разрушение полианиона происходит после 445°C и сопровождается кристаллизацией фаз Na₂W₂O₇, Na₂W₄O₁₃ и NiWO₄, рефлекссы которых фиксируются на дифрактограмме продуктов термолита. По результатам ДТА, РФА и FTIR можно предложить схему термолита Na₄[Ni(OH)₆W₆O₁₈]·16H₂O:



Авторы выражают благодарность В.Н. Баумеру (НТК «Институт монокристаллов» НАНУ, Харьков) за помощь в проведении структурных исследований.



ОСАЖДЕНИЕ БЕНЗОАТОВ И САЛИЦИЛАТОВ ВИСМУТА ИЗ РАСТВОРОВ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

Тимакова Е.В.

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

Бензойная и салициловая кислоты и их производные традиционно используются в медицине. Бензоат висмута (III) проявляет противомикробное, анальгезирующее действие на лимфотическую ткань и слизистые оболочки, основной салицилат висмута (III) проявляет противомикробное действие, активность против *Helicobacter pylori*. Эти соединения входят в состав многих зарубежных медицинских препаратов. Описаны различные методы получения этих соединений [1 – 3], однако все они являются энергоёмкими и требуют значительного времени проведения процесса. Поэтому разработка рациональных и экономичных методов синтеза импортзамещающих лекарственных субстанций является актуальной.

Исследование состава образующихся соединений висмута с различными анионами целесообразно проводить из хлорнокислых растворов. При разбавлении растворов перхлората висмута водой в отличие от других растворов солей висмута не происходит образование осадков основных солей висмута. Это позволяет избежать загрязнения продуктов осаждения соединениями висмута с анионами минеральных кислот. Поскольку соединения висмута (III) обычно получают осаждением висмута из азотнокислых растворов, то практический интерес представляет исследование процесса осаждения непосредственно из азотнокислых, а также солянокислых растворов используемых в гидрометаллургии висмута. В настоящей работе исследовано влияние концентрации бензоат- и салицилат-ионов, температуры процесса и pH среды на степень осаждения висмута из хлорно-, азотно- и солянокислых растворов и состав образующихся продуктов.

Проведенные исследования по осаждению висмута из растворов минеральных кислот показали, что степень осаждения висмута существенно зависит от введенного количества бензоат- и салицилат-ионов, а также температуры процесса. С ростом концентрации анионов и температуры увеличивается степень осаждения висмута. Показано, что продуктами осаждения висмута из хлорнокислых растворов при 23 и 70⁰С при варьировании молярного отношения анионов к висмуту n от 0,25 до 6 при добавлении бензоата натрия является основной бензоат висмута состава $\text{BiOC}_7\text{H}_5\text{O}_2$, при добавлении салицилата натрия – основной салицилат висмута состава $\text{BiOC}_7\text{H}_5\text{O}_3$. Продуктом осаждения висмута при 70⁰С из хлорнокислых растворов бензойной кислотой при n от 0,25 до 4 является бензоат висмута состава $\text{Bi}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3$; в случае добавления салициловой кислоты при n от 0,25 до 2 осаждается основной салицилат висмута, при n равном 3 и более – дисалицилат висмута состава $\text{Bi}_2\text{O}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_4$. Добавлением азотнокислого висмутсодержащего раствора к раствору бензоата натрия при 70⁰С при n от 0,25 до 2 осаждается смесь тригидрата нитрата оксогидроксовисмута (III) состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и бензоата висмута $\text{Bi}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3$; при n равном 3 и 4 осаждается $\text{Bi}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3$, промывка этих осадков горячим раствором бензойной кислоты позволяет получить продукты с содержанием нитрат-ионов не превышающим 0,02 %. При добавлении азотнокислого висмутсодержащего раствора к раствору салицилата натрия при 70⁰С при малых концентрациях аниона осаждается смесь $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и основного салицилата висмута $\text{BiOC}_7\text{H}_5\text{O}_3$. При n равном 1,1 осаждается основной салицилат висмута, однако, степень осаждения висмута составляет 80,2 %, а pH раствора 0,9, добавление в систему раствора едкого натра до pH равного 1,8 позволяет увеличить степень осаждения висмута в виде основного

салицилата висмута до 98,5 %. При этом содержание нитрат-ионов в осадках не превышает 0,02 %. Начиная с n равного 2, продуктом реакции является $\text{Bi}_2\text{O}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_4$. В случае осаждения висмута из солянокислых растворов при добавлении к ним салицилата натрия до n равного 6 осадок представляет собой, как свидетельствуют рентгенографические данные, оксохлорид висмута состава BiOCl .

Таким образом, показана возможность осаждения висмута из хлорнокислых растворов в зависимости от условий эксперимента в виде основного бензоата состава $\text{BiOC}_7\text{H}_5\text{O}_2$, бензоата висмута состава $\text{Bi}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3$, основного салицилата состава $\text{BiOC}_7\text{H}_5\text{O}_3$ и дисалицилата состава $\text{Bi}_2\text{O}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_4$. Бензоат висмута (III) целесообразно получать из азотнокислых растворов при молярном отношении бензоат-ионов к висмуту равном 3,0 – 4,0 и температуре процесса 70 – 90°C. Основной салицилат висмута (III) целесообразно получать из азотнокислых растворов при молярном отношении салицилат-ионов к висмуту равном 1,0 – 1,2, pH смеси 1 – 3 и температуре процесса 50 – 90°C.

Литература

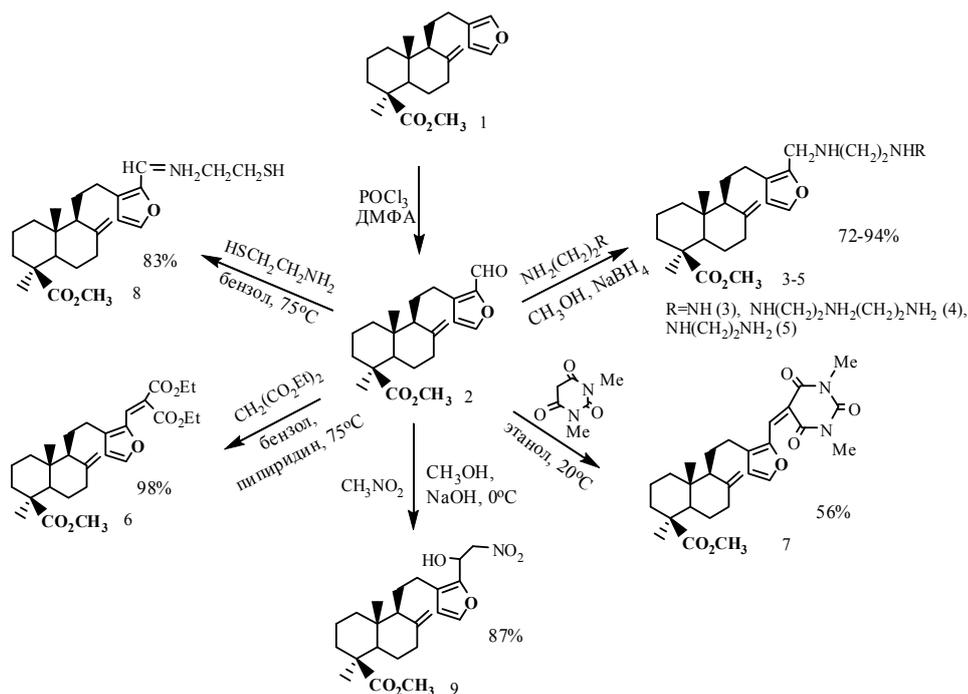
- [1]. Koch T. R., Wickham P. P. // Preparation of Bismuth (III) Triesters // J. Org. Chem., 1979, Vol. 44, P. 157 – 159.
 [2]. Picon M. // Neutral and basic salicylates and benzoates of bismuth // J. Pharm. Chim., 1926, Vol. 8, P. 145 – 150.
 [3]. Chemnitius F. // Die Fabrikation der Wismutsalze // Pharmazeutische Zentralhalle, 1927, Bd. 68, s. 513–518.



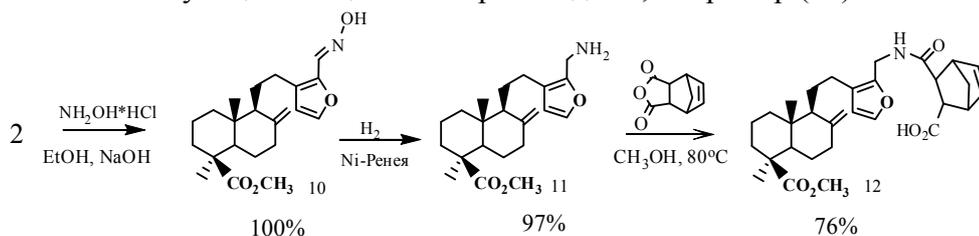
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЛАМБЕРТИАНОВОЙ КИСЛОТЫ - КЛЮЧЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В СИНТЕЗЕ БИОМОЛЕКУЛ

Харитонов Ю.В., Шульц Э.Э., Толстиков Г.А.
 Новосибирский институт органической химии им Н.Н
 Ворожцова СО РАН,
 630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева 9.

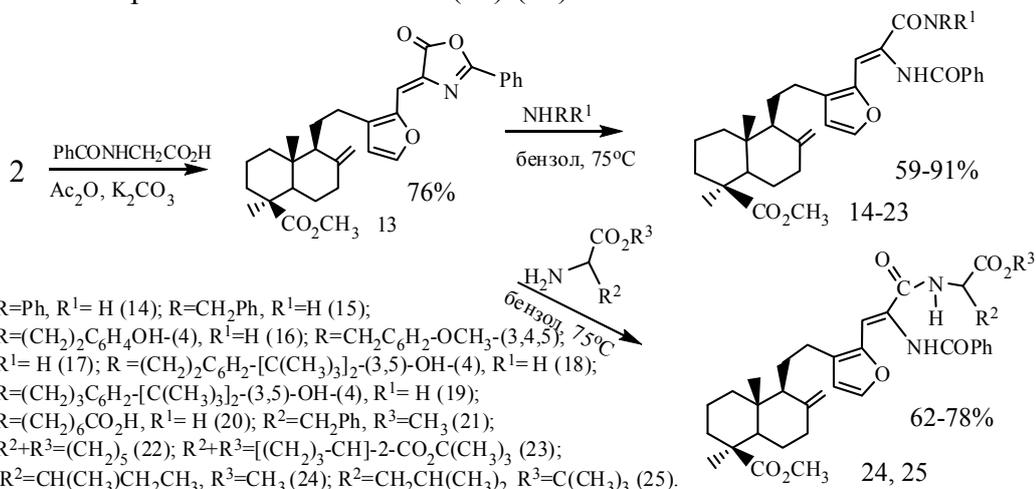
Актуальность в исследовании растительного дитерпена ламбертиановой кислоты (1) обусловлена его практической значимостью как доступного и возобновляемого сырья, так и выраженной фармакологической активностью [1]. В докладе обобщены результаты исследования направленной модификации структуры терпеноида по положению С(16) путем трансформаций 16-формилметилламбертианата (2). Реакцией указанного дитерпенового альдегида (2) с полиаминами получены соответствующие 16-аминометильные производные ламбертиановой кислоты (3)-(5). Конденсацией дитерпеноида (2) с соединениями, содержащими активную метиленовую группу (диэтилмалонат, N,N-диметилбарбитурат), синтезированы производные лабданоидов (6, 7). Взаимодействие альдегида (2) с 2-этаноламиномеркаптаном приводит к образованию дитерпенового фурилметиленаминоэтантола (8). Конденсация лабданоида (2) с нитрометаном позволяет синтезировать нитропроизводное (9).



Найдены условия количественного получения амина (11) на основе которого получены соответствующие N-ацильные производные, например (12).



Конденсация 16-формилметилламбертианата с гиппуровой кислотой приводит к индивидуальному (Z)-5-оксо-2-фенил-4-оксазолиденметил-15,16-эпоксилабдадиену (13). При взаимодействии азлактона (13) с аминами получены соответствующие лабданоидные карбамоилвинилбензамиды (14)-(23). Взаимодействие указанного 5(4H)-оксазолонна с аминокислотами приводит к соответствующим дитерпеноидным 2-бензоиламиноакрилоиламинокислотам (24)-(25).



Изучены фармакологические свойства ряда соединений. Выявлена антиоксидантная, гепатопротекторная и гемостимулирующая активность карбамоилвинилбензамидов

(18) и (19), содержащих фрагменты 4-гидрокси-2,6-ди-*трет*-бутил-фенилэтил(пропил)аминов [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-03-32150).

Литература

[1]. Толстикова Т.Г., Долгих М.П., Толстиков Г.А. // Ламбертиановая кислота и ее аминопроизводные – новая группа перспективных нейротропных агентов // *Докл. академии наук*, 2000, **374**, 268.

[2]. Харитонов Ю.В., Шульц Э.Э., Сорокина И.В., Толстикова Т.Г., Баев Д.С., Жукова Н.А., Толстиков Г.А. Решение о выдаче патента РФ на изобретение по заявке № 2007132038/04(034947) от 22 июля 2008 г.



КОМПЛЕКС МЕТОДОВ НУЛЕВОГО ПОРЯДКА ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ОПТИМИЗАЦИИ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Шаяпов В.Р., Аюпов Б. М., Суляева В. С.

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

Исследование материалов с управляемыми свойствами – важная задача современного материаловедения. В этом отношении большой интерес представляет тройное соединение – карбонитрид бора BC_xN_y [1]. При изменении фазового и химического состава этого соединения изменяются его физические и химические свойства, что открывает широкие возможности для создания материала с заданными характеристиками. Особенно перспективны тонкие пленки карбонитрида бора из-за их механической прочности, химической и термической стойкости, высокой твердости, большой теплопроводности, малого термического расширения. Кроме того, эти пленки прозрачны в широком диапазоне длин волн. Пленки карбонитрида бора могут применяться в качестве защитных покрытий в оптических и оптоэлектронных приборах, работающих в условиях агрессивной внешней среды. Отсюда следует необходимость исследования оптических свойств тонких пленок карбонитридов. Важно также установить возможности и пределы управления оптическими свойствами пленок при изменении условий синтеза, исследовать, как состав и структура пленок влияют на их оптические параметры. К числу основных оптических методов, предназначенных для этих целей, следует отнести эллипсометрию [2]. Метод обладает высокой чувствительностью и позволяет получить достаточно полную и достоверную информацию об оптических свойствах исследуемого образца. Однако непосредственно измеряемые в эллипсометрии параметры поляризации ψ и Δ имеют сложную нелинейную связь с интересующими исследователей параметрами – показателем преломления, коэффициентом поглощения и толщиной пленки. Задача определения этих параметров называется обратной задачей эллипсометрии и является примером некорректной задачи многопараметрической оптимизации.

В рамках проекта по исследованию новых функциональных материалов в ИНХ СО РАН возникла необходимость определить влияние температуры синтеза на оптические

свойства тонких пленок карбонитрида бора и оценить возможности управления этими свойствами путем изменения условий синтеза. Синтез проводился методом CVD с активацией плазмой ВЧ-разряда при различных температурах. Для выполнения данных исследований был разработан комплекс методов решения обратной задачи эллипсометрии. В предложенном подходе решение обратной задачи разбивается на два этапа:

1. Поиск начального приближения. Методы многопараметрической оптимизации могут наиболее успешно применяться, если заданы хорошие начальные приближения искомых параметров. В нашем подходе использовался аналитический метод Холмса [3] при исследовании прозрачных пленок и методы случайного поиска при исследовании поглощающих пленок.

2. Минимизация многопараметрической целевой функции, представляющей собой среднеквадратическое отклонение экспериментальных и рассчитанных по определенной модели величин ψ и Δ , измеренных при нескольких углах падения света на образец. Для минимизации целевой функции использовались методы Нелдера-Мида и Пауэлла [4], не требующие вычисления производных.

Комбинация методов оптимизации нулевого порядка позволила существенно повысить качество эллипсометрических расчетов, устойчивость результатов к погрешностям в исходных данных и к начальным приближениям. С использованием этой методики установлена зависимость показателя преломления и скорости осаждения пленок карбонитрида бора от температуры синтеза. Кроме того, методом Нелдера-Мида определены спектры n и k ($\lambda=500\dots693$ нм) пленок карбонитрида бора, полученных при температурах 500, 600 и 700 °С без использования предположений о характере дисперсии данного материала.

Предложенный комплекс методов перспективен для решения многих задач оптимизации в различных областях науки и техники, когда вычисление производных целевой функции по искомым параметрам затруднительно.

Работа выполнена в рамках интеграционного проекта СО РАН №67.

Литература

[1] Н.И. Файнер, М.Л. Косинова, Ю.М. Румянцев. // Тонкие пленки карбонитридов кремния и бора: синтез, исследование состава и структуры // Российский химический журнал. 2001. Т. XLV. № 3. С. 101-108.

[2] Р. Аззам, Н. Башара. Эллипсометрия и поляризованный свет.– М.: Мир, 1981, 584 с.

[3] D.A. Holmes. On the calculation of thin film refractive index and thickness by ellipsometry // Applied Optics. 1967. Vol. 6. No. 1. P. 168-169.

[4] Д. Химмельблау. Прикладное нелинейное программирование.– М.: Мир, 1975, 534 с.

Тезисы устных докладов
участников конкурса
«У.М.Н.И.К.»

ФОНДА СОДЕЙСТВИЯ РАЗВИТИЮ МАЛЫХ ФОРМ ПРЕДПРИЯТИЙ
В НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ СФЕРЕ



Новосибирск - 2008



РАЗРАБОТКА НОВЫХ НЕИНВАЗИВНЫХ МЕТОДОВ ДИАГНОСТИКИ ПО СОСТАВУ И СТРУКТУРНЫМ СВОЙСТВАМ РОТОВОЙ ЖИДКОСТИ

Бельская Л.В.

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

Аннотация

В рамках проекта предлагается применение новых методов диагностики ряда заболеваний, в том числе влияния компьютерного излучения на состояние зубов (патент РФ № 2311639), лабораторной диагностики заболеваний ротовой полости по элементному составу слюны (кариеса зубов и камнеобразования), клинической и лабораторной диагностики гипертонической болезни и сахарного диабета (решение о выдаче патента № 2007116502 от 04.03.2008) и т.д.

Введение

Слюна человека может служить источником информации об общем состоянии организма. Важными являются исследования ротовой жидкости в условиях физиологии полости рта с целью выявления интегрированных параметров, установления их критических значений для предупреждения возникновения патологических изменений. Исследование ротовой жидкости в тесном взаимодействии с неблагоприятными факторами (например, компьютерная нагрузка) в настоящее время является актуальной проблемой стоматологии, с ним связаны вопросы донозологической диагностики, прогнозирования и индивидуальной профилактики заболеваний полости рта. Имеющиеся сейчас методы диагностики патологических изменений в полости рта в определенной степени сложны, трудоемки и недостаточно информативны. Предлагаемые методы экспресс-диагностики просты, информативны, доступны и главное - неинвазивны.

Актуальность данного направления исследования связана с тем, что распространенность кариеса у жителей города Омска составляет 98 %. При этом практическая деятельность каждого врача-стоматолога связана с лечением значительного числа пациентов, имеющих в анамнезе соматические заболевания.

Целью данного проекта является разработка способа определения уровня воздействия компьютерного электромагнитного излучения на человека и состояния полости рта, обеспечивающего возможность ранней диагностики заболеваний зубов и выявления предрасположенности к данным заболеваниям, не требующего дорогостоящей аппаратуры и дополнительного персонала для проведения диагностики; а также разработка лабораторного способа ранней диагностики заболеваний ротовой полости по элементному составу слюны и выявления предрасположенности к данным заболеваниям, в том числе и в случаях отсутствия клинических признаков проявления соответствующих заболеваний полости рта; разработка способа выявления на стоматологическом приеме лиц с риском наличия гипертонической болезни и сахарного диабета на основе клинической и лабораторной полости рта.

Характеристика проекта

Для определения уровня воздействия компьютерного излучения на состояние зубов слюну человека собирают, наносят на химически чистое стекло, высушивают в термостате при 37°C 30 – 40 минут, затем исследуют рисунок микрокристаллизации слюны (МКС), по характеру которого определяют уровень воздействия компьютерного

излучения на состояние зубов испытуемого. При наличии рисунка крупных удлиненных кристаллопризматических структур, идущих от центра капли к периферии, сросшихся между собой и имеющих древовидную или папоротникообразную структуру определяют отсутствие воздействия компьютерного излучения, высокий уровень резистентности зубов к кариесу – контрольная группа, 5 баллов. При наличии рисунка крупных удлиненных кристаллопризматических структур, сросшихся между собой в произвольном порядке, определяют начальный уровень воздействия компьютерного излучения - 1 тип МКС, 4 балла. При наличии рисунка с отдельными кристаллами звездчатой формы с сохраненными по периферии укрупненными древовидными кристаллами определяют средний уровень воздействия компьютерного излучения и удовлетворительное состояние полости рта - 2 тип МКС, 3 балла; при наличии рисунка с отдельными кристаллами в виде прута или веточки, расположенными по всему полю, определяют уровень воздействия компьютерного излучения на состояние зубов выше среднего и низкий уровень резистентности зубов к кариесу - 3 тип МКС, 2 балла. При наличии по всей площади капли большого количества изометрически расположенных кристаллических структур звездчатой, округлой и неправильной формы судят о высоком уровне воздействия компьютерного излучения на состояние зубов, множественном кариесе и разрушении эмали – 4 тип МКС, 1 балл; и при полном отсутствии кристаллов в поле зрения судят об очень высоком уровне воздействия компьютерного излучения на состояние зубов, множественном кариесе, разрушении эмали – 5 тип МКС, 0 баллов.

Способ выявления гипертонической болезни (ГБ) и сахарного диабета (СД) на стоматологическом приеме основан на том, что у пациента осматривают полость рта и выявляют кариозные полости, пломбы, удаленные зубы, оценивают состояние тканей пародонта. Затем определяют индексы, характеризующие состояние органов и тканей полости рта; выполняют ранжирование четырех клинических показателей (РМА, ИГР-У, КПУ, ИЗК), присваивая ранги от 1 до 3 в зависимости от величины показателей; проводят балльную оценку как сумму баллов рангов по четырем показателям. При этом величина суммарного балла менее 8 свидетельствует о низком риске наличия у стоматологических больных СД или ГБ, величина суммарного балла 9 – 10 указывает на существенный риск наличия СД или ГБ, величина суммарного балла 11 – 12 демонстрирует очень высокую вероятность наличия ГБ или СД. Предлагаемого вариант анализа клинических показателей дает возможность ранней диагностики, обнаружения предрасположенности к данным заболеваниям, а также выявления лиц с высоким риском наличия ГБ и СД.

В способе лабораторной диагностики ГБ и СД у лиц, имеющих заболевания пародонта и слизистой оболочки полости рта, определяют содержание натрия и кальция в слюне, и при значении содержания кальция менее 0,06 г/л и натрия более 0,2 г/л диагностируют ГБ. При содержании кальция более 0,07 г/л – диагностируют СД, а при концентрациях кальция в пределах 0,06-0,07 г/л и натрия менее 0,2 г/л дополнительно определяют отношение концентрации кальция к содержанию натрия; при всех значениях отношения более 0,5 диагностируют только СД, а при значениях отношения 0,5 или менее – ГБ.

В способе лабораторной диагностики заболеваний полости рта по элементному составу слюны, основанном на определении параметров слюны и отношения их концентраций, определяют содержание натрия, калия, кальция и фосфора в слюне обследуемого, рассчитывают соотношения Са/Р и Na/К и при значениях Са/Р меньше 0,3 и Na/К меньше 0,2 диагностируют кариес зубов; при значениях Са/Р меньше 0,3 и Na/К больше 0,2 диагностируют процесс камнеобразования в полости рта; при значениях Са/Р больше 0,3 делают вывод о нормальном состоянии полости рта.

Прогнозируемый результат проекта

Предлагаемые методы диагностики демонстрируют 93,2 % совпадений по прогнозу ГБ и 78,6% совпадений по прогнозу СД. Рынок сбыта продукта ориентирован на специалистов – стоматологов. Стоимость диагностики по предложенной методике составляет 250 рублей, тогда как по традиционным методикам – около 1500 рублей (минимум). Стоимость восстановления структурных и минерализующих свойств слюны (лечения компьютерного некроза) – 150 рублей; лечение по традиционным методам – 3000-5000 рублей, при протезировании сумма увеличивается в несколько раз.

В рамках проекта планируется внедрение предложенных методов диагностики на базе Городской стоматологической поликлиники № 1 и обоснование целесообразности включения данного вида диагностических исследований в программу ежегодной диспансеризации населения, что соответствует национальному проекту «Здоровье».



РЕГИОНАЛЬНЫЙ МОЛОДЕЖНЫЙ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ФОРУМ
СибХИТ-2008

РАЗРАБОТКА КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ СОПРОВОЖДЕНИЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ С ДВИЖУЩИМСЯ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

Гынгазова М.С.

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

Краткая аннотация

Целью данного проекта является разработка математической модели процесса каталитического риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора с учетом вклада движения катализатора и кратности циркуляции катализатора в изменение концентраций углеводородов и тепловой баланс, дополненной уравнениями, учитывающими спекание и старение катализатора в процессе эксплуатации, отравление катализатора сернистыми соединениями и коксом.

Введение

Представленные в настоящее время на рынке информационных технологий пакеты прикладных программ, такие как PIMS, ASPEN REFSYS, БЕЛРИФ, позволяют рассчитывать химико-технологические системы высоких уровней иерархии, такие как производственный блок (установка) и завод в целом. Но при моделировании каталитических реакторов нефтегазового сырья данные программы используют в основном эмпирические зависимости, позволяющие решать лишь задачи проектирования новых установок и производств (с большими коэффициентами запаса).

Вместе с тем, после запуска новой производственной установки зачастую возникают технологические проблемы, которые обуславливают необходимость непрерывного анализа основных технологических показателей и эффективности производства в целом. В случае возникновения внештатных ситуаций проведение модельного эксперимента также способствует принятию решений и дополняет практический опыт проектировщиков.

Т.о. актуальной становится задача разработки математической модели процесса каталитического риформинга бензинов в реакторе с движущимся слоем катализатора с учетом нестационарного характера протекания процесса.

Характеристика проекта

Необходимо разработать нестационарную математическую модель риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора, учитывающую дезактивацию катализатора вследствие старения, коксообразования и отравления сернистыми соединениями и другими каталитическими ядами. Также планируется в данной математической модели отразить влияние кратности циркуляции катализатора на качество получаемого риформата. Это дополнение является важным, так как будет возможен анализ длительности использования катализатора для данной системы реакторов, т.е. можно будет определить с помощью расчетов через какой промежуток времени замена катализатора на новый станет необходимостью. Описание таких исследований в литературе не обнаружено.

После разработки математической модели процесса планируется ее программно реализовать. Созданные ранее программные продукты позволяют рассчитывать только процессы со стационарным слоем катализатора. Аналога компьютерной моделирующей системы для процесса каталитического риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора пока не приводили.

Для создания модели каталитического риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора будет использован системный подход. Описываемый процесс необходимо разбить на множество элементарных стадий, для каждой из которых будет разработана математическая модель сначала с точки зрения равновесия, затем учитывается недостижение реальными процессами равновесия за счет гидродинамической составляющей.

Уже проведен анализ возможного механизма реакций на поверхности Pt-катализатора, проведена группировка реагентов и продуктов реакции. Критерием для агрегирования компонентов выбрана реакционная способность и их вклад в октановое число продукта, т.к. разница в октановом числе моно- и дизамещенных углеводородов иногда достигает 20 пунктов. Ранее уже была разработана и предложена модель реактора со стационарным слоем катализатора [1].

На основе проделанной ранее работы для процесса каталитического риформинга с движущимся слоем катализатора будет составлено математическое описание с учетом вклада движения катализатора и кратности циркуляции катализатора в изменение концентраций углеводородов и тепловой баланс. Данная математическая модель будет дополнена уравнениями, учитывающими спекание и старение катализатора в процессе эксплуатации, отравление катализатора сернистыми соединениями и коксом.

После создания математической модели и проверки ее на адекватность будет разработана компьютерная моделирующая система для анализа и прогнозирования технологических показателей действующего производства каталитического риформинга, уточнения и расчета материального баланса процесса в зависимости от планируемой загрузки установки.

Прогнозируемый результат проекта

Разработанная на основе нестационарной кинетической модели компьютерная моделирующая система позволит прогнозировать ресурс катализаторов (длительность их рабочего цикла и количество продукта, которое можно выработать) в зависимости от условий эксплуатации (температуры, давления, мольного соотношения «водород:сырье», расхода сырья), а также марки катализатора при фиксированной производительности по целевому продукту. С применением моделирующей системы

будет возможна экономическая оптимизация режима эксплуатации установок путем рассмотрения и расчета различных вариантов повышения их производительности.

Компьютерная моделирующая система позволит проводить анализ и прогнозировать технологические показатели действующего производства, а также уточнять и предсказывать материальный баланс процессов в зависимости от планируемой загрузки установки. Дальнейшее развитие этого программного продукта будет проводиться созданием, адаптацией и расширением специализированных модулей, а также адаптацией интерфейса программы под нужды конечных пользователей – технологов производственных объединений.

Ожидаемая стоимость разработанной КМС будет в несколько раз ниже, чем зарубежные аналоги (HYSYS с минимальным набором опций – около 1 млн. рублей, цена нашей компьютерной моделирующей системы составит около 500 тыс. руб.). А эффективность от использования программы позволит окупить затраты на ее приобретение в кратчайшие сроки. Потенциальными покупателями являются нефтеперерабатывающие заводы, имеющие в своем составе установку каталитического риформинга бензинов. А так как каталитический риформинг для большинства НПЗ России – базовый процесс производства высокооктановых компонентов автомобильных бензинов и ароматических углеводородов [2], то данный программный продукт будет востребован на рынке. Компьютерная моделирующая система может быть использована как для сопровождения риформинга с непрерывной регенерацией, так и для прогнозирования и расчета эффективности перехода на данную технологию с технологии со стационарным слоем катализатора, либо реконструкции установки под процесс дуалформинг, когда каскад из трех реакторов с неподвижным слоем катализатора дополняется реактором с непрерывной регенерацией катализатора.

Литература

- [1]. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Компьютерное прогнозирование и оптимизация производства бензинов. – Томск: STT, 2000. – 192 с.
- [2]. Кононова В. Л. // Реконструкция установок каталитического риформинга // Нефтепереработка и нефтехимия, 2005, №5, с. 27-31.



РАЗРАБОТКА НОВОГО УНИВЕРСАЛЬНОГО ПОДХОДА ПАРАЛЛЕЛЬНОГО АНАЛИЗА ДНК ДЛЯ СОЗДАНИЯ НАДЕЖНЫХ ДИАГНОСТИЧЕСКИХ ТЕСТ-СИСТЕМ

Дмитриенко Е.В.

*Учреждение Российской академии наук Институт химической биологии и фундаментальной медицины Сибирского отделения РАН,
630090, Новосибирск, просп. ак. Лаврентьева, 8
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Новосибирский государственный университет» (НГУ),
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2*

Краткая аннотация

В настоящее время основным этапом анализа наследственных, инфекционных, онкологических и других социально значимых заболеваний является выявление строго специфических маркеров в составе нуклеиновых кислот (НК), что требует создания надежных и доступных методов медицинской диагностики.

Конкретной научной проблемой, на решение которой направлена работа, является разработка надежного и экономичного подхода к достоверному выявлению точечных мутаций в структуре ДНК, пригодного для использования в практической медицине.

Введение

В мире и, в частности, в России остро стоит проблема лечения социально значимых заболеваний, таких как гепатиты, СПИД и др., кроме того, в последние годы усилилась тенденция роста числа инфицированных доноров, и возрос риск переливания инфицированной крови. Диагностика вирусов и бактерий, ответственных за эти и другие заболевания, является одной из серьезных задач здравоохранения. Осложнения в диагностику и, соответственно, в лечение заболеваний вносят постоянно возникающие мутации в НК патогенных микроорганизмов, которые могут приводить к резистентности вирусов и бактерий к лекарственным средствам, даже при появлении в их генах однонуклеотидных замен. Надежное выявление однонуклеотидных замен в структуре ДНК является серьезной проблемой, для решения которой необходимо разработать базовые подходы, обеспечивающие высокоселективное взаимодействие между НК и их фрагментами (олигонуклеотидами), и создать доступные и высокочувствительные методы ДНК-диагностики, которые бы надежно отличали нормальную последовательность ДНК от ДНК-участков, содержащих даже одну нуклеотидную замену.

Наиболее оптимальный в технологическом аспекте вариант анализа НК основан на использовании твердых подложек с иммобилизованными олигонуклеотидными зондами (ОЗ) - ДНК-чипов, обеспечивающих возможность параллельного выявления целого ряда нуклеотидных маркеров. При разработке ДНК-чипов выделяют несколько ключевых этапов, которые позволяют создавать диагностические тесты, обладающие высокой чувствительностью и селективностью. Во-первых, важным аспектом при разработке подходов к анализу НК является дизайн зонда, его длина, состав и структура, поскольку именно эти факторы обеспечивают отсутствие неспецифических сигналов. Во-вторых, это разработка метода иммобилизации специфичных ОЗ на твердофазную поверхность с высокой эффективностью пришивки зонда, а также с сохранением его целостности и доступности для последующих взаимодействий. В-третьих, необходимо разработать систему анализа и выявления анализируемой ДНК-

мишени. С учетом всех требований нами предложена стратегия надежного и экономичного выявления однонуклеотидных замен в ДНК при параллельном анализе нуклеиновых кислот на плоском мембранном носителе с использованием специфических уникальных модифицированных ОЗ, которые обеспечивают как селективность, так и эффективность анализа ДНК.

Характеристика проекта

В данной работе предложен новый, основанный на УФ-иммобилизации НК, вариант получения биочипов (плоских капроновых мембран), содержащих набор специфичных ОЗ [Заявка на изобретение № 2007117059, от 07.05.2007]. В качестве ОЗ были использованы модифицированные олигонуклеотиды, представляющие собой два нуклеотидных блока сочлененные нуклеотидной вставкой на основе диэтиленгликоля. Ранее было показано [Патент РФ № 2259402 от 27.08.2005], что такие олигонуклеотиды, являясь компонентами субстратных комплексов ДНК, в ходе ферментативных реакций обеспечивают более эффективную, по сравнению с нативными олигомерами, дискриминацию однонуклеотидных несоответствий в комплексах ДНК-матрица/олигонуклеотидный зонд. Исследованы подходы к высокоселективному мечению иммобилизованных ОЗ в комплементарных комплексах с анализируемой ДНК. Показано, что использование ДНК-зависимых ферментов (полимераз, лигаз) для введения репортерной группы в нативные и модифицированные ОЗ в составе совершенных комплексов позволяет создать надежные тесты для определения точечных мутаций в ДНК. Данный подход может быть применим и для выявления диагностически значимых нуклеотидных замен в составе высоко варьируемых геномов (например, ВИЧ-1) при наличии вблизи анализируемых сайтов дополнительных, незначимых полиморфных участков.

Важное преимущество предлагаемого подхода заключается в том, что стратегия выявления однонуклеотидных замен в структуре ДНК является универсальной, не зависящей от конкретной последовательности анализируемой ДНК. Это дает основание полагать, что создаваемая технология выявления однонуклеотидных мисматчей в структуре ДНК в дальнейшем может быть во многом перенесена на анализ различных вирусов, бактерий и генетических заболеваний. Предварительные результаты открывают новые перспективы к созданию экономичных и надежных тест-систем для параллельного анализа ДНК.

Таким образом, в результате проделанной экспериментальной работы могут быть созданы новые высокоселективные тест-системы для параллельного анализа ДНК. В частности, предполагается создание тест-системы для выявления и генотипирования вируса гепатита С (ВГС). Разрабатываемая тест-система позволяет: детектировать 0.25 нанограммов (20 фемтомолей) ДНК; проводить параллельный анализ одновременно нескольких образцов в течение 2 часов; проводить на одном ДНК-чипе как выявление, так и генотипирование ВГС. Этот факт является преимуществом предлагаемых тест-систем по сравнению с имеющимися коммерчески доступными на внутреннем Российском рынке наборами тест-систем, использующих метод гель-электрофореза, и делает их конкурентноспособными относительно систем, основанных на методе real-time ПЦР.

Прогнозируемый результат проекта

Экспериментальные результаты, полученные в ходе предварительных исследований, дают основания полагать, что основные технологии необходимые для успешной реализации проекта будут окончательно разработаны за 1-2 года, и позволяют надеяться на создание современных средств ДНК-диагностики с помощью заинтересованных партнеров.

Конкретным инновационным товаром является создание прототипа тест-системы для выявления и генотипирования ВГС. Такие тесты могут быть использованы в медицинских учреждениях для проведения массовых анализов, позволяющих выбрать правильную стратегию лечения пациентов, на станциях переливания крови, что обеспечит профилактику этого заболевания, и для научных исследований.

Основное конкурентное преимущество инновационного товара на внутреннем рынке заключается в том, что не требуется использования специального дорогостоящего оборудования как для получения самого ДНК-чипа, так и для манипуляций с ним и считывания конечной информации.

В настоящее время более 20 млн человек в мире инфицированы ВГС. Проанализировав рынок спроса по России, мы установили, что необходимо проводить миллионы анализов в год. Есть вероятность того, что создаваемая продукция может оказаться востребованной и за рубежом, где также существует серьезная проблема с диагностикой и лечением гепатитов. Так, в настоящее время проводится апробация разрабатываемой технологии генодиагностики для использования в лабораторной практике медицинских учреждений республики Казахстан.



РАЗРАБОТКА НОВОГО ТИПА КИСЛОРОДПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ АЛЛИТИРОВАННОГО НИКЕЛЯ

Зарубина В.И.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Пр. академика Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия, 630090

Краткая аннотация

Предлагаемый проект направлен на разработку каталитически активных кислородпроницаемых мембран на основе нанокompозитов содержащих сложные перовскитоподобные и флюоритоподобные оксиды, обладающих смешанной кислород-электронной проводимостью и стабильностью, как в окислительных, так и восстановительных условиях. Данные мембраны являются перспективными материалами для получения синтез - газа с участием выделенного из воздуха кислорода. В результате данного проекта, рассчитанного на два года, будет создан экспериментальный образец мембраны, обладающей высокой каталитической активностью и стабильностью.

Введение

В последнее время в связи с развитием водородной энергетики, а также повсеместным распространением топливных ячеек, непосредственно преобразующих химическую энергию сгорания реагентов (например, метана или метанола) в электрическую энергию, огромную роль начинают играть материалы со смешанной кислород-электронной проводимостью. Одной из важных проблем, решение которой связано с развитием новых источников энергии, заключается в создании кислород - проводящих мембран на основе кобальтитов, никелатов, перовскитов и др. Концепция создания такой мембраны, заключается в нанесении на газопроницаемую, механически прочную пористую подложку газоплотного пленочного покрытия, «химически» разделяющего поток газов и дающего чистый кислород.

Наноконпозиты на основе оксидов со структурой перовскита и флюорита со смешанной кислород - электронной проводимостью являются перспективными материалами для применения их в каталитических мембранах. Мембраны, созданные на основе таких наноконпозитов обладают такими свойствами, как высокая кислородная проницаемость, каталитическая активность и стабильность, что делает их перспективными для применения в реакциях парциального окисления в широком температурном диапазоне. Примерами широко применяемых и важных для химической промышленности процессов, может являться окислительное превращение метана в высшие углеводороды, парциальное окисление метана в синтез-газ и многие другие.

В настоящее время, в мембранных реакторах подобного типа в качестве основы используется керамика, которая обладает рядом существенных недостатков (конструкционная и термическая нестабильность), особенно при использовании ее в области высоких температур. Недостатки керамических реакторов, мешают реализовать такие важные для России процессы, как разработка отдаленных месторождений в крупных экономически-выгодных промышленных масштабах. В рамках данного проекта планируется разработка принципиально нового типа мембран, на основе аллитированного никеля и тонких слоев наноконпозита на основе оксидов со структурами перовскита и флюорита.

Характеристика проекта

Для решения поставленных задач на первом этапе работы был синтезирован композит состава $50\%La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,6}Ni_{0,4}O_3+50\%Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ и изучены его свойства. Композит обладает высокой реакционной способностью, подвижностью кислорода решетки. При изучении же фазового состава композита, помимо характерных линий, относящихся к ромбоэдрическому перовскиту и кубическому оксиду церия, присутствуют малоинтенсивные рефлексы NiO. Возможно, эта примесь влияет на проводимость композита. С целью устранения фазы NiO и повышения проводящих свойств композита планируется изменить стехиометрию и получить композит состава $50\%La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,7}Ni_{0,3}O_3+50\%Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$.

На втором этапе работы планируется нанесение слоев композита с меньшим содержанием никеля на пористую металлическую пластинку аллитированного никеля. Проведены некоторые работы в этом направлении. Подобран оптимальный температурный режим для прокаливания порошка композита, наносимого на пористую пластинку, а также выбран оптимальный температурный режим для прокаливания полислойной пластины.

Для создания кислородпроницаемой мембраны планируется следующие этапы работы:

1. Синтезировать композит состава $50\%La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,7}Ni_{0,3}O_3+50\%Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$.
2. Приготовить пасту из грубодисперсного композита для нанесения первых трех слоев.
3. Приготовление суспензии высокодисперсного композита для нанесения трех высокодисперсных слоев.
4. Получение газоплотного слоя $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$.

На третьем этапе работы планируется конструирование микрореактора для тестирования мембраны в лабораторных условиях. Также планируется испытание кислородпроницаемой мембраны в пилотных условиях.

Прогнозируемый результат проекта

По проекту будут проведены следующие исследования:

1. Синтез композита состава $50\%La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,7}Ni_{0,3}O_3+50\%Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ и исследование его свойств рядом физико-химических методов.

2. Разработка оптимальной, экономически-выгодной методики приготовления кислородпроницаемой полислоистой мембраны.
3. Приготовление кислородпроницаемой полислоистой мембраны.
4. Микрореактор для тестирования мембраны в лабораторных условиях.

В результате данного проекта, рассчитанного на два года, будет создан экспериментальный образец кислородпроницаемой мембраны, обладающей высокой каталитической активностью и стабильностью в выделении кислорода из воздуха и использование вышеупомянутого кислорода для процессов селективного окисления углеводородов в синтез-газ и другие ценные продукты.



СМЕШАННЫЕ ОКСАЛАТЫ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ С МЕТАЛЛАМИ ПЕРВОГО ПЕРЕХОДНОГО РЯДА – ПРЕКУРСОРЫ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Задесенец А.В.

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

Краткая аннотация

Работа посвящена синтезу и исследованию свойств соединений-предшественников (смешанных оксалатов переходных металлов) для получения биметаллических порошков, содержащих в своем составе благородный и неблагородный компоненты. Планируется изучение структуры и термических свойств прекурсоров, а также продуктов термолитиза данных соединений в различных атмосферах. На основе полученных результатов будет предложен новый метод получения высокодисперсных биметаллических систем.

Введение

Исследуемые объекты являются предшественниками ультрадисперсных металлических порошков, содержащих одновременно благородный (платину или палладий) и неблагородный (железо, кобальт, никель, медь или цинк) компоненты.

Благодаря высокой степени дисперсности такие системы обладают уникальными физико-химическими и магнитными свойствами, и поэтому находят самое широкое применение в различных наукоемких областях производства – от таких классических, как порошковая металлургия и катализ, до новых отраслей, требующих миниатюризации объектов (микроэлектроника, электрохимия и др.)

Среди большого числа подходов к получению высокодисперсных металлических порошков одним из наиболее изученных и зарекомендовавших себя в производстве является термическое разложение координационных соединений. Ранее коллективом лаборатории был широко изучен такой класс координационных соединений как двойные комплексные соли (ДКС), т.е. состоящие из комплексного катиона одного металла и комплексного аниона другого. В ходе исследований были подобраны оптимальные для конечной цели лиганды, химические формы металлов и условия синтеза ДКС и их термолитиза для получения металлических порошков. Было показано, что наиболее перспективными в данном ключе являются оксалатные и аммиачные комплексы двухвалентных металлов.

Исследования каталитической активности образцов, нанесенных на оксид алюминия, показали присутствие синергетического эффекта в процессах конверсии газообразных продуктов горения.

Характеристика проекта

Развитием данного направления мы видим создание координационных полимеров на основе двух металлов, связанных в бесконечные цепочки посредством оксалат-ионов, что по своей сути является заменой части одного металла на другой в его простом оксалате. Такие соединения как прекурсоры металлических порошков должны обладать рядом преимуществ перед другими способами. Во-первых, полимерные координационные цепочки представляют собою бесконечную сопряженную π -систему, что уже само по себе представляет интерес для магнетохимиков. Во-вторых, термолиз смешанных оксалатов переходных металлов в инертной и восстановительной атмосферах напрямую приводит к образованию твердого раствора или интерметаллида благородного и неблагородного металлов высокой степени дисперсности. Температуры разложения при этом составляют не более 400°C, что намного ниже температуры Таммана для любой из возможных двойных систем и свидетельствует о перемешивании металлов на атомном уровне уже в процессе термолиза прекурсора. Для простых, индивидуальных оксалатов металлов такой способ давно известен. При замене атмосферы на окислительную (воздух) становится возможным получение композитных систем на основе благородного металла и оксида неблагородного, которые представляют не меньший интерес, в частности, в катализе.

Основными этапами в данном исследовании будут являться:

- 1) Синтез смешанных оксалатов на основе благородного (Pt или Pd) и неблагородного (Fe, Co, Ni, Cu, Zn) и определение границ взаимозаменяемости металлов.
- 2) Определение структурных характеристик с помощью дифракционных методов анализа.
- 3) Изучение термических свойств полученных систем, подбор условий термолиза в гелии и водороде до однофазных биметаллических систем.
- 4) Изучение металлических порошков – продуктов термолиза смешанных оксалатов.

Прогнозируемый результат проекта

В результате выполнения данного проекта будет разработан новый метод получения высокодисперсных биметаллических систем, содержащих благородные и неблагородные металлы. Такой подход позволит получить биметаллические нанопорошки со свойствами, отличными от свойств индивидуальных металлов. Такие системы могут быть применены в катализе в качестве высокоактивных сложных катализаторов, в которых расход благородных металлов будет наиболее эффективным ввиду отсутствия этих металлов в неактивном состоянии. Также биметаллические нанопорошки, ввиду модификации в них свойств индивидуальных металлов, могут эффективно применяться в металлургии в качестве лигирующих добавок в сплавах. Кроме того, высокий интерес к биметаллическим и биметалл-оксидным системам существует в области электроники и полупроводников.



РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА ВОЗДЕЙСТВИЯ МЕМБРАННЫХ АНТИБИОТИКОВ

Исаев Н.П.

Институт Химической Кинетики и Горения

Краткая аннотация проекта.

Программа проекта включает в себя развитие методов исследования мембранных антибиотиков, внедренных в липидный бислои, методом импульсной ЭПР спектроскопии. Данные пептиды убивают клетку, повышая проницаемость мембран. Механизм функционирования мембранных антибиотиков до конца не известен, что мешает их более широкому применению в фармакологии. Поэтому в настоящее время существует потребность в новых методиках, позволяющих подробнее исследовать действие мембранных антибиотиков.

Введение

Мембранные антибиотики уже давно являются объектом интенсивных исследований, и существует много экспериментальных подходов для исследования их механизма воздействия на мембрану.

При малой концентрации белков они располагаются на поверхности мембраны, электростатически закрепляясь за поверхность. При дальнейшем увеличении концентрации выявлено два типа поведения подобных антибиотиков: одни так и остаются параллельными поверхности мембраны, другие же с повышением концентрации начинают проникать в глубину мембраны и образуют в ней поры. Эти изменения в ориентации антибиотиков можно исследовать методом твердотельной ЯМР спектроскопии, где каждой ориентации белков соответствует определенное положение в спектре. Таким образом, по общему виду ЯМР спектра можно определить в каких ориентациях относительно мембраны находится белок.

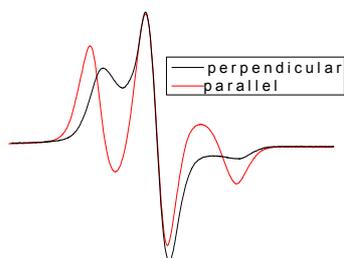
На данный момент уже точно выявлено, что некоторые белки принимают трансмембранную ориентацию, с образованием пор, но структура этих пор пока еще не выявлена, что делает затруднительным их широкое использование в фармакологии. Для исследования структуры пор применяется ЭПР спектроскопия, которая не настолько чувствительна к ориентации пептида, как ЯМР спектроскопия, зато может дать информацию о распределении по расстояниям между исследуемыми молекулами. Это позволяет делать предположения о структуре пор, но информации для построения полной картины все равно не хватает.

Основное содержание проекта

В настоящем проекте предлагается создание липидных бислоев, с внедренными антибиотиками, на стеклянной подложке, что позволит проводить исследования в двух ориентациях нормали мембраны относительно внешнего магнитного поля: параллельной и перпендикулярной. В ходе работ планируется исследовать белки аламетицин и трихогин.

В предлагаемом для исследования методе импульсного двойного электрон-электронного резонанса наблюдается модуляция сигнала спинового эха из-за близко расположенных спинов соседних молекул. Ее частота пропорциональна $(3\cos^2\theta-1)$, где θ - угол между внешним магнитным полем и вектором, соединяющим эти два спина. Так же частота модуляции обратно пропорциональна расстоянию. Таким образом, для случая, когда магнитное поле параллельно нормали бислоя, расстояния между спинами, расположенными в одной плоскости будут входить с весом 2, а расположенные один

над другим с весом 1. Если провести два эксперимента для двух ориентаций нормали бислоя относительно внешнего магнитного поля, то можно получить двумерное распределение по расстоянием между белками в поре.



Стационарный ЭПР спектр двух ориентаций молекулы относительно внешнего магнитного поля

Также стационарная ЭПР спектроскопия является чувствительной к ориентации молекул относительно внешнего магнитного поля. Моделируя полученные спектры для двух ориентаций нормали бислоя относительно внешнего магнитного поля, и задавая распределения по углам, можно получить распределение по ориентациям белков в поре.

Совместив полученное распределение по расстояниям с распределением по углам, есть все основания полагать, что можно будет полностью восстановить структуру поры.

Прогнозируемый результат проекта

Исследования антибиотиков всегда являлись приоритетным направлением биологии и фармакологии.

Результат данной работы предполагает серьезное продвижение в области исследований механизма функционирования мембранных антибиотиков, что в дальнейшем позволит более детально рассмотреть ряд других белков. Знание механизма действия антибиотиков позволит более широко и прогнозируемо применять их в фармакологии и медицине.



ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Коваленко К.А.

*Институт Неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090 г. Новосибирск, пр-т Ак. Лаврентьева, 3*

Краткая аннотация

Работа заключается в получении новых гибридных материалов на основе мезопористых металл-органических (МО) каркасов путём включения различных функциональных гостей: люминесцентных и редокс активных кластеров, полярных молекул, увеличивающих сорбционную ёмкость, каталитически активных гостей и лекарственных препаратов для пролонгирования их действия. В данном исследовании будут проведены синтезы исходных мезопористых матриц, проведено включение гостей или непосредственный синтез наночастиц внутри полостей каркаса. Будут изучены свойства получаемых гибридных материалов и их строение, проведён анализ изменения их функциональных свойств при включении гостей внутрь мезопористой МО матрицы.

Введение

Координационные полимеры (МО каркасы) — упорядоченные структуры, которые состоят из катионов металлов, соединенных через органические мостиковые лиганды. В последнее время пористые координационные полимеры привлекают большое

внимание в связи с перспективами их широкого использования для разделения, сорбции и хранения газов, прежде всего водорода. Значительный прогресс достигнут в получении микропористых (с размерами пор менее 2 нм) координационных полимеров. Переход к мезопористым каркасам (размер пор более 2 нм) позволил бы значительно расширить круг использования таких пористых сорбентов. Прежде всего представляет особый интерес включение в мезопористые каркасы больших молекул или целых кластерных комплексов, обладающих собственными функциональными свойствами, создавая таким образом новый класс гибридных материалов. На сегодняшний день известно уже более десятка примеров мезопористых МО координационных полимеров. Особенно интересны полученные несколько лет назад каркасы MIL на основе комплексов хрома(III) и относительно простых мостиковых лигандов, тримезиновой (MIL-100) и терефталевой (MIL-101) кислот соответственно, характеризующиеся огромными размерами пустот 2.9 и 3.8 нм для MIL-100 и MIL-101 соответственно. Данные нанопористые каркасы не только обладают самыми крупными полостями в семействе МО координационных полимеров, но и высокой устойчивостью к действию обычных органических растворителей и растворов минеральных кислот. Это позволяет получать на их основе гибридные материалы с новыми, уникальными свойствами, сочетающими как функциональные свойства гостей (каталитическая активность, электрохимические свойства, люминесценция), так и свойства самой мезопористой матрицы, что открывает новые возможности применения материалов в катализе, нефтехимии, сенсорных технологиях.

Настоящий проект направлен на получение нового класса гибридных материалов, построенных на основе нанопористых координационных полимеров типа MIL-100/101, в каркасы которых инкапсулированы функциональные комплексы, обладающие каталитическими, сорбционными, люминесцентными, магнитными или другими свойствами. Кроме того, полости нанометрового размера в металл-органических каркасах интересны сами по себе как нанореактор, уникальное окружение которого позволит получать монодисперсные наночастицы внутри металл-органического каркаса, поскольку рост этих наночастиц будет ограничен стенками полостей MIL.

Характеристика проекта

Каркас мезопористых карбоксилатов хрома MIL-100/101 имеет частичный положительный заряд, благодаря чему становится возможным получение путем ионного обмена новых соединений, содержащих анионных гостей. Нами был получен гибридный материал, с включёнными в полости матрицы MIL-101 фторидных кластеров $[\text{Re}_4\text{S}_4\text{F}_{12}]^{4-}$. Диаметр этих молекул составляет около 1 нм, что позволяет им свободно проникать внутрь структуры MIL-101 и образовывать в нанополостях дополнительную полярную поверхность. Эта особенность была использована для улучшения сорбционных характеристик MIL-101 по отношению к водороду. В ходе предварительных экспериментов оказалось, что сорбционная емкость по водороду для синтезированного гибридного материала $\{\text{Re}_4\}@\text{MIL-101}$ составляет около 3.7 весовых процента при 77 К и 30 атм. Эти значения сорбции несколько уступают показателям чистого MIL-101 в аналогичных условиях (5.4 %), что связано с повышением удельной плотности мезопористой матрицы при включении в её структуру тяжёлых металлокластеров. Однако, с точки зрения использования МО каркасов как систем для хранения водорода большее значение имеет не гравиметрическая, а вольюметрическая емкость. Значение удельной вольюметрической сорбции водорода для гибридного сорбента $[\text{Re}_4]@\text{MIL-101}$ составляет 29 г/л, что не только превышает характеристики исходного «чистого» MIL-101, но и сопоставимо с емкостью MOF-177 (32 г/л) — материала с самыми лучшими сорбционными характеристиками.

Включение кластерных комплексов, обладающих люминесцентными свойствами, таких как $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ и $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ в полости MIL-101 привело к неожиданным и интригующим результатам. Для обоих кластерных комплексов в их «компактном» кристаллическом состоянии известно, что они имеют достаточно широкий (более 100 нм) пик люминесценции в районе 800 нм, который несколько сужается при уменьшении температуры от комнатной до 14 К. Соответствующие гибридные материалы, полученные включением кластерных комплексов в полости MIL-101, также показывают похожие широкие пики люминесценции при комнатной температуре. Однако, при низких температурах (14 К) пик люминесценции становится очень интенсивным и узким (менее 30 нм), в противоположность «компактному» материалу. Такие драматические изменения происходят в следствие рассредоточенного распределения кластеров в нанопорах матрицы MIL-101 (в среднем 1 кластер на полость), что исключает взаимодействие кластеров между собой, приводящее к уширению пиков люминесценции. Подобные уникальные материалы, содержащие наноструктурированные ансамбли изолированных люминесцентных частиц, могут служить основой для новых сенсорных или дисплейных устройств.

Недавно в рамках предварительных исследований нам удалось получить гибридный материал, содержащий в полостях MIL-101 наночастицы диоксида титана. Образование наночастиц TiO_2 проводилось непосредственно внутри полостей мезопористого каркаса MIL путем контролируемого гидролиза $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ парами воды. Содержание диоксида титана в таком гибридном материале составляет около 60%, а оценочный размер наночастиц около 2 нм. В настоящее время проводится изучение фотокаталитических свойств гибридного материала.

В ближайшем будущем планируется получение новых материалов, где в полостях матриц MIL-100/101 будут получены наночастицы металлов, хорошо известных своей каталитической активностью, например, золота, палладия, др. металлов платиновой группы.

Прогнозируемый результат проекта

Развитие новых гибридных материалов включения на основе мезопористых матриц сдерживается, в частности, высокой ценой соответствующих сорбентов. Одним из несомненных преимуществ МО мезопористых сорбентов MIL-100/101 является простота их получения и низкая стоимость, благодаря использованию доступных реагентов. Так, цена распространенного мезопористого цеолита MCM-41 составляет 20 €/г, а себестоимость описанного выше координационного полимера MIL-101 не превышает 1 €/г, что значительно ниже цены существующих аналогов. Кроме того, МО полимерные каркасы обладают широкими возможностями функциональной модификации, что может изменять в широком диапазоне не только свойства исходных мезопористых матриц, но и гибридных материалов на их основе. Несомненного интереса заслуживает обсуждающиеся выше синтез каталитически активных наночастиц внутри полостей МО матрицы MIL-101 и исследование свойств таких наноструктурированных материалов. Такие работы в настоящее время не имеют аналогов в научной литературе и их проведение позволит за столбить за российскими исследователями это перспективное научное поле. Из числа результатов, которые планируется получить в результате выполнения настоящего проекта, патентоспособностью могут обладать как сами новые гибридные материалы, так и способы их получения. Созданная интеллектуальная собственность обеспечит патентную чистоту и приоритет России в области производства новых функциональных материалов для катализа, нефтехимии и т.д. Кроме того, есть все основания полагать, что полученные результаты будут соответствовать мировому научному уровню и будут опубликованы в ведущих отечественных и международных журналах.



РАЗРАБОТКА БЫТОВОГО ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОЧИСТИТЕЛЯ ВОДЫ С НАНЕСЕННЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ

Козлова Е.А.

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

Краткая аннотация

Планируется разработка принципиально новых фотокаталитических очистителей воды. В качестве катализатора будет использоваться темплатный диоксид титана с фотонанесенной платиной, нанесенный на носитель – стеклоткань, пропитанную силикагелем. Основным преимуществом данных фильтров будет то, что они уничтожают примеси, а не просто улавливают их, как большинство предлагаемых фильтров. Органические вещества на фотокатализаторе переходят в углекислый газ и воду, ионы металлов восстанавливаются до степени окисления 0, болезнетворные бактерии на диоксиде титана при освещении уничтожаются. Долговечность и надежность данных приборов позволит им успешно конкурировать с адсорбционными очистителями воды.

Введение

В настоящее время остро стоит проблема очистки воды от различных загрязнений. В качестве метода очистки широкое распространение получил фотокатализ на полупроводниках. В ряде работ проводилось сравнение фотокаталитического окисления полупроводниковым катализатором – диоксидом титана – с очисткой добавлением окисляющих реагентов, таких как перекись водорода и персульфат натрия. Реакции с окисляющими реагентами идут быстрее, чем с диоксидом титана. Но для полного окисления требуется многократный избыток реагента (в случае реактива Фентона – 80-кратный). Кроме того, после завершения реакции требуется очищение раствора от оставшегося реагента. При фотокаталитическом способе очистки воды в большинстве случаев используется диоксид титана. Диоксид титана – дешевый и нетоксичный катализатор. После окончания реакции его можно отделить от раствора фильтрованием; при использовании нанесенного катализатора фильтрация не требуется. Именно поэтому в настоящее время все большее значение приобретает фотокаталитическое окисление вредных органических веществ на нанесенном диоксида титана. Кроме того, возможно фотокаталитическое восстановление ионов тяжелых металлов, находящихся в воде, до степени окисления 0 с последующим осаждением. Также диоксид титана под действием света способен уничтожить болезнетворные бактерии.

Для бытовой очистки воды в настоящее время в основном применяются угольные фильтры, работающие по адсорбционному принципу: примеси сорбируются на адсорбент (в основном активированный уголь), после того, как адсорбент полностью насыщается вредными веществами, картридж необходимо менять, иначе органика может десорбироваться. При использовании фильтров с фотокатализатором – диоксидом титана – такая ситуация исключена, поскольку вредные органические примеси не только сорбируются, но и окисляются до воды и углекислого газа, ионы тяжелых металлов восстанавливаются до металлов и осаждаются.

Нами был испытан укрупненный фотокаталитический реактор в реакции окисления вредного фосфорорганического вещества диметилметилфосфоната (ДММФ) с использованием нанесенного на пористый стеклянный носитель катализатора и катализатора в суспензии (Рис. 1). В качестве катализатора использовался

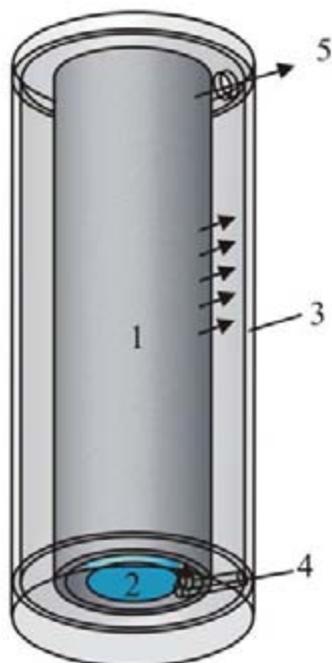


Рис. 1. Рециркуляционный реактор. 1. пористый носитель с катализатором, 2. УФ-лампа, 3. корпус реактора, 4 -5. вход и выход реакционной смеси

коммерческий диоксид титана Degussa P25, содержащий 1 % Pt по массе [1]. Было обнаружено, что нанесенный катализатор позволяет достичь более высокой скорости окисления, чем тот же катализатор в суспензии, и проявляет большую стабильность: при проведении более 20 циклов окисления скорость реакции на нанесенном диоксиде титана оставалась неизменной, тогда как при фильтрации диоксида титана из суспензии и его дальнейшем использовании скорость окисления ДММФ падала. Таким образом, возможно эффективное использование прибора с нанесенным катализатором.

Повышение скорости окисления органических веществ может быть достигнута за счет использования нового, более активного катализатора, и за счет использования другого носителя. В качестве катализатора будет использоваться платинированный мезопористый диоксид титана. Ранее мы

показали, что комбинирование темплатного синтеза диоксида титана и фотонанесения платины позволяет получить новые высокоактивные наноструктурированные материалы. Скорость окисления фосфорорганических веществ на мезопористых катализаторах с наночастицами платины превосходит скорость окисления на коммерческом катализаторе диоксида титана Degussa P25 в 6 раз, в то время, как нанесение платины на фабричный катализатор Degussa P25, повышает его активность в 3 раза [2].

В качестве носителей могут использоваться различные материалы, например, пористое стекло, пенокерамика, а также различные полимерные носители. У каждого из этих материалов есть свои достоинства и недостатки: пенокерамика легкая и не подвергается воздействию ультрафиолета, но очень хрупкая и дорогая; пористое стекло также инертно, но оно тяжелое и хрупкое; полимерные материалы легкие и дешевые, однако разлагаются под действием света. В качестве альтернативного носителя в нашей лаборатории была предложена стеклокерамическая ткань. Данный носитель не разлагается под действием ультрафиолета, хорошо формуется при пропитке связкой – оксидом алюминия или силикагелем. Оксид алюминия растворяется в кислой среде, кроме того, существуют жесткие требования на содержание ионов алюминия в питьевой воде, поэтому для очистки воды больше подходят носители, пропитанные силикагелем. Нашей задачей является разработка пропитки для стеклокерамических носителей на основе силикагеля, а также подбор формы носителя и формы самого очистителя воды.

Характеристика проекта

Целью проекта является создание бытового очистителя воды с катализатором – диоксидом титана, нанесенным на носитель – стеклоткань, пропитанную силикагелем. В рамках поставленной цели будут решаться следующие задачи:

- Создание высокоактивного катализатора – платинированного темплатного диоксида титана. Ранее нами было показано, что наиболее активным катализатором в жидкофазном окислении ДММФ является темплатный диоксид титана, синтезированный гидролизом сульфата титанила в присутствии ПАВ – додециламина – при температуре автоклавирования 160°C, с фотонанесенной платиной (1 % по массе) [2]. Планируется отработка процедуры синтеза темплатного TiO₂ в больших количествах, а так же снижение содержания платины до 0.1 % при высокой активности варьированием условий фотонанесения (время, pH, интенсивность освещения).

- Разработка носителя для катализатора – стеклоткани, пропитанной силикагелем. Будет подобран метод пропитки связкой на основе силикагеля для придания стеклоткани прочности. Пропитка силикагелем будет проводиться следующим образом: сначала в стакане будет проведен кислотный гидролиз тетраэтилортосиликата (ТЭОС), стеклоткань будет пропитана образующейся жидкостью сформована и высушена при температуре 80°C. Полученный носитель будет прокален при температуре 600-650°C для полного удаления этилового спирта, образующегося при гидролизе ТЭОСа. Основной проблемой использования силикагеля в качестве пропитки является то, что получающиеся носители довольно хрупки. Для того чтобы сделать их более прочными, планируется введение добавок, например, небольшого количества диоксида титана, в состав связки.

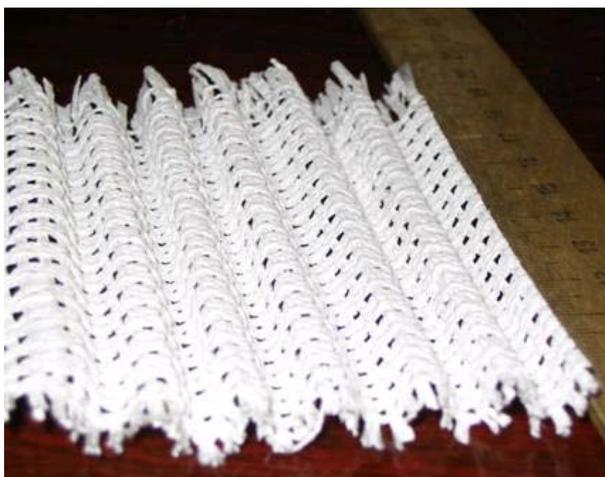


Рис. 2. Образец сформованной стеклоткани.

- Разработка геометрии реактора фотокаталитического окисления. Планируется, что геометрия корпуса реактора будет такая же, как на рисунке 1, однако система будет не рециркуляционной, а проточной, так как это намного удобнее для бытовых целей. В качестве носителя катализатора вместо трубы из пористого стекла будут использованы трубы, сформованные из стеклокерамической ткани (Рис. 2). Будет выбрана оптимальна форма носителя: планируется выяснить количество слоев стеклоткани и оптимальную поверхность (гладкую или гофрированную).

При необходимости будет изменен источник освещения. В начальных опытах предполагается использовать U-образную УФ-лампу Phillips 36 Ватт.

- Проведение модельных экспериментов по очистке воды. Предполагается проведение модельных опытов по очистке воды от ДММФ, ацетона и спирта. Начальная концентрация органических веществ будет варьироваться от 1 до 5 ppm органического углерода. Среднее содержание органики в водопроводной воде 1-2 ppm, однако следует учитывать непредвиденные загрязнения. Содержание органических примесей после фильтрации должно составлять < 0,2 ppm. Было показано, что скорость окисления органических веществ составляет 6 ppm × л/час при использовании катализатора 1% Pt/Degussa P25 [1]. Активность темплатного диоксида титана с фотонанесенной платиной в 2 раза выше активности платинированного коммерческого катализатора [2], следовательно, скорость может составить 12 ppm × л/час. Таким образом, скорость фильтрации воды будет равна 6 л/час. Эта скорость достаточна для бытовой фильтрации воды. Также будут проведены эксперименты по восстановлению тяжелых металлов, например хрома, и бактериологические эксперименты по обеззараживанию воды.

Прогнозируемый результат проекта

Коммерческим эффектом станет выпуск и внедрение на рынок принципиально новых фотокаталитических очистителей воды. Долговечность и надежность данных приборов позволит им успешно конкурировать с адсорбционными очистителями воды. Основным преимуществом данных фильтров будет то, что они уничтожают примеси, а не просто улавливают их, как большинство предлагаемых фильтров. Нанесенный на носитель катализатор может работать несколько лет, в то время как картриджи угольных фильтров необходимо менять раз в несколько месяцев. Кроме того, фотокаталитические фильтры способны бороться с болезнетворными бактериями и восстанавливать ионы тяжелых металлов. Фотокаталитические очистители воздуха уже много лет успешно конкурируют на рынке среди других приборов подобного типа. В настоящее время фотокаталитические очистители воды не запатентованы, данный вид фильтров является принципиально новым.

Литература

- [1]. E.A. Kozlova, A.V. Vorontsov, *Applied Catal. B* 63 (2006) 114-123.
 [2]. E.A. Kozlova, A.V. Vorontsov, *Applied Catal. B* 77 (2007) 35-45.



ИНФОРМАЦИОННО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРОАЛЮМИНИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ С ПОМОЩЬЮ ClAlBu^i_2 (НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ СТАДИЙ МЕХАНИЗМА ДЕЙСТВИЯ Zr, Al- ГИДРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ)

Коледина К.Ф.

*Институт Нефтехимии и катализа Российской Академии Наук,
 450075 г.Уфа, Проспект Октября, 141*

Краткая аннотация

По мере изучения закономерностей циркониевого катализа при оптимальном сочетании вычислительного и натурального экспериментов [1-4], стало возможным представить выделенные суммарные стадии в виде детального механизма.

Целью настоящей работы является разработка обобщенной кинетической модели (ОКМ) реакции гидроалюминирования (ГА) олефинов с использованием констант скоростей и энергий активации элементарных стадий частных реакций каталитического ГА с участием комплекса $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{HAlBu}^i_2]$. $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{AlBu}^i_3]$.

Введение

В рамках исследования общего механизма циркониевого катализа, на начальном этапе, была построена кинетическая модель (КМ) реакции циклоалюминирования (ЦА) алкенов триэтилалюминием в алюмоацетилены, катализируемой Cp_2ZrCl_2 [1]. При замене в реакции циклоалюминирования триэтилалюминия на XAlBu^i_2 (где $\text{X}=\text{H}, \text{Cl}, \text{Bu}^i$) наблюдается ГА непредельных соединений. В ходе исследования механизма гидроалюминирования α -олефинов с алюминийорганическими соединениями (АОС) HAlBu^i_2 , ClAlBu^i_2 и AlBu^i_3 , катализируемого Cp_2ZrCl_2 , стало возможным отдельно определить константы скоростей и энергии активации основных суммарных

промежуточных стадий (СПС). Полученная информация позволила существенно уменьшить размерность системы уравнений при решении обратной задачи восстановления кинетических констант для построения полной КМ и идентификации общего механизма ГА [2].

Вычислительные эксперименты проводились с использованием информационно-аналитической системы обратных задач химической кинетики (ИАС ОЗХК) [4].

СПС с ClAlBu_2^i характерен тем, что в начале процесса наблюдается очень медленное развитие реакции (индукционный период), которое сменяется периодом автоускоренного развития. Другими словами, в течение некоторого начального периода $[0, t_{\text{инд}}]$ происходит медленное накопление продукта реакции. Последнее представляет собой химическое определение индукционного периода. Математическое описание индукционного периода имеет вид жесткой системы обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений (СОНДУ). В структуре ИАС ОЗХК отсутствует пакет программ для решения жестких СОНДУ. Поэтому, не удалось построить КМ ГА с диизобутилалюминийхлоридом. В работе [4] представлена КМ ГА олефинов с триизобутилалюминием и диизобутилалюминийгидридом.

Характеристика проекта

Химические экспериментальные данные по исследованию кинетических закономерностей реакции гидроалюминирования олефинов получены в изотермических условиях, в периодическом реакторе с мешалкой, который при достаточно энергичном перемешивании реакционной массы можно рассматривать как реактор идеального смешения.

Последовательность химических превращений и соответствующие кинетические уравнения для частной реакции перехода димерного комплекса (X_1) в неактивный тригидридный (X_8) комплекс под действием АОС ClAlBu_2^i (X_9) имеет следующий вид:

$X_1 \leftrightarrow 2X_2$	$W_1 = KP_1 * X_1 - KO_1 * X_2^2$
$X_2 + X_9 \rightarrow X_5 + X_{10}$	$W_2 = KP_8 * X_2 * X_9$
$X_{10} + X_9 \rightarrow X_{11} + X_{12}$	$W_3 = KP_9 * X_9 * X_{10}$
$X_{12} \rightarrow X_2 + X_{13}$	$W_4 = KP_{10} * X_{12}$
$X_2 + X_5 \leftrightarrow X_8$	$W_5 = KP_6 * X_2 * X_5 - KO_6 * X_8$

где $X_1 = [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2^i]_2$, $X_2 = [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2^i]$, $X_5 = \text{HAlBu}_2^i$, $X_8 = [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{HAlBu}_2^i \cdot \text{ClAlBu}_2^i]$, $X_9 = \text{ClAlBu}_2^i$, $X_{10} = [\text{Cp}_2\text{ZrHCl} \cdot \text{ClAlBu}_2^i]$, $X_{11} = \text{Cl}_2\text{AlBu}_2^i$, $X_{12} = [\text{Cp}_2\text{ZrH} \cdot \text{ClAlBu}_2^i]$, $X_{13} = \text{C}_4\text{H}_8$, $\text{Bu}_i = \text{C}_4\text{H}_9$, $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$, KP_i , KO_i – кинетические константы, прямой и обратной стадии, $1/\text{с}$; $KP_i = KP_i^0 * \exp(-E_j^-/R/T)$ и $KO_i = KO_i^0 * \exp(-E_j^+/R/T)$;

Решение находили, перебирая по заданному алгоритму серию прямых задач с минимизацией критерия отклонения расчетных и экспериментальных данных. Поиск констант осуществляется методом параболического спуска, в случайно выбранном направлении, в пространстве векторов KP_i и KO_i .

Для определения энергий активации, использовали полиномиальный регрессионный анализ, с единичными весовыми коэффициентами. По допустимому значению дисперсии адекватности, осуществлялась возврат к решению обратных задач, с целью уточнения констант скоростей стадий. По каждому химическому

экспериментальному блоку, выбирали три и более лучших вычислительных экспериментов с разными температурами проведения кинетического эксперимента.

В результате математической обработки химических экспериментальных данных были найдены кинетические константы и энергии активации соответствующих стадий (таблица 1).

Таблица 1. Значения кинетических параметров стадий реакций
 ($[KP_i, KO_i] = 1/\text{мин}$, $[E_i] = \text{ккал/моль}$).

T, °C	KP_1	KO_1	KP_6	KO_6	KP_8	KP_9	KP_{10}
-60	1.97	2.63	4.08	0.22	0.03	0.003	0.03
-20	7.11	8.52	49.26	9.85	0.51	0.05	0.17
30	21.96	23.98	439.82	280.76	6.27	0.65	0.71
50	31.27	33.17	873.4	801.18	13.75	1.47	1.12
E_i	3.4	3.2	6.7	10.2	7.7	7.9	4.4

Таким образом, разработана кинетическая модель частной реакции каталитического гидроалюминирования олефинов с участием комплекса $[Cp_2ZrH_2 \cdot ClAlBu^i_2]$ и проведена оценка констант и энергий активации отдельных стадий.

Прогнозируемый результат проекта

1. КМ частной реакции ГА олефинов с участием комплекса $[Cp_2ZrH_2 \cdot HAlBu^i_2]$.
2. КМ частной реакции ГА олефинов с участием комплекса $[Cp_2ZrH_2 \cdot AlBu^i_3]$,
3. Пакет программ в структуре ИАС ОЗХК для моделирования индукционных периодов сложных химических реакций металлокомплексного катализа.
4. Реляционная система управления базой данных химических и вычислительных экспериментов реакций цикло-, гидроалюминирования циркониевого катализа.
5. Сравнительный анализ новых КМ с ранее разработанными моделями для ДИБАГ и ТИБА.
6. Первоначальная гипотеза всего общего механизма циркониевого катализа, который включает в себя отдельные стадии циклоалюминирования, гидроалюминирования и карбоалюминирования.

Литература

- [1]. Балаев А.В., Парфенова Л.В., Губайдуллин И.М. и др. Механизма реакции циклоалюминирования алкенов триэтилалюминием в алуминациклопентаны, катализируемой Cp_2ZrCl_2 // ДАН- 2001.- Т. 381.- №3.- С.364-367.
- [2]. Л.В.Парфенова, И.М.Губайдуллин, А.В.Балаев и др Теоретические и экспериментальное изучение общего механизма действия Zr катализаторов в реакциях гидро-, карбо- и циклометаллирования олефинов.. Успехи интеграции академической и вузовской науки по химическим специальностям: Материалы республиканской научно-практической конференции. 18-19 февраля 2006 г.-Уфа: РИО БашГУ, 2006, С 125-130
- [3]. Parfenova L.V., Balaev A.V., Gubaidullin I.M., Kinetic Model of Olefins Hydroalumination by $HAlBu^i_2$ and $AlBu^i_3$ in Presence of Cp_2ZrCl_2 Catalyst, Int. J. Chem. Kinet., 2007, v.39, No 6, p.333-339.
- [4]. Губайдуллин И.М., Спивак С.И. Информационно-аналитическая система обратных задач химической кинетики// Системы управления и информационные технологии, 2008, №1.1(31). - С. 150-153



РАЗРАБОТКА НОВЫХ КОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОТРУБОК УГЛЕРОДА

Мазов И.Н.

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

Краткая аннотация

Целью данного проекта является разработка и оптимизация методов получения новых полимерных композиционных материалов, содержащих в качестве дополнительного компонента нанотрубки углерода а также исследование свойств полученных материалов с целью их дальнейшего применения в наукоемких областях науки и техники.

Введение

Нанотрубки углерода (УНТ) обладают набором уникальных свойств, таких как высокие механические свойства, электро- и теплопроводность, нелинейные оптические характеристики. Одним из перспективных направлений использования углеродных нанотрубок является введение их в различные матрицы с целью получения композиционных материалов с заданными свойствами. В ряде работ показано, что введение УНТ в полимерные матрицы оказывает существенное положительное влияние на свойства полученных композитов – наблюдается увеличение прочности, стойкости к истиранию, появление электропроводных свойств. Показано, что полимерные материалы, содержащие углеродные нанотрубки, могут быть перспективными для создания покрытий, экранирующих от электромагнитного излучения в широком диапазоне длин волн. При этом такие материалы выгодно отличаются от существующих на сегодняшний день потенциально высокой прочностью, малым весом и возможностью целенаправленного изменения характеристик.

Характеристика проекта

В настоящее время в группе синтеза поверхностных соединений Института катализа СО РАН разработаны катализаторы, позволяющие осуществлять синтез многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) с высоким выходом (до 80-100 г УНТ/г кат. в час) с контролируемым диаметром (7-30 нм) и с содержанием трубок более 95 %. Этот продукт может быть использован без очистки от металла катализаторов для получения прочных токопроводящих полимерных композитов. В настоящее время проведены предварительные исследования ряда различных методов введения УНТ в объем полимерных матриц, таких как полиметилметакрилат и эпоксидная смола. Установлено, что при содержании МУНТ в композитном материале (полиметилметакрилатная матрица) на уровне 1 вес. % и выше наблюдается эффект резкого возрастания электропроводности. Полученные материалы могут быть перспективными для получения экранирующих покрытий. МУНТ, распределенные в полимерной матрице, образуют трехмерную «сетку», в результате чего происходит наблюдаемый эффект повышения электропроводности (рис. 1). Также показано, что полученные таким образом материалы обладают высокой экранирующей способностью по отношению к электромагнитному излучению в широком диапазоне длин волн (радиочастотный и оптический диапазоны).

В рамках выполнения данного проекта планируется решение следующих задач.

1. *Детальное исследование процессов диспергирования МУНТ в различных средах в ходе введения их в различные полимерные матрицы. Необходимым условием для получения композитных материалов с требуемыми свойствами является эффективное*

распределение углеродного наполнителя в материале матрицы. Для решения данной задачи планируется варьирование типа углеродного наполнителя и методик диспергирования в промежуточном растворителе с одновременным контролем степени дисперсности МУНТ методами оптической, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, а также методом фотон-корреляционной спектроскопии суспензий МУНТ в различных растворителях. На данном этапе также будет проведено моделирование процесса сольватации поверхности МУНТ молекулами растворителя (диметилформамид, N-метилпирролидон).

2. *Исследование влияния длины МУНТ и их диаметра на свойства композитных материалов.* Синтезируемые в настоящий момент УНТ в зависимости от условий приготовления могут обладать различным средним диаметром (от 7 до 25-30 нм) как с узким, так и с широким распределением, а также образовывать спутанные клубки либо протяженные тяжи. Варьирование длины УНТ будет осуществлено как за счет изменения времени роста, так и за счет механического размола углеродного материала. В настоящий момент показано, что размол углеродных нанотрубок длиной до нескольких десятков мкм в шаровой мельнице приводит к их разрушению и образованию фрагментов меньшей длины. Уменьшение линейного размера вводимых в полимерную матрицу частиц МУНТ может оказывать существенное влияние на свойства получаемых композитов. Таким образом, будут изучены зависимости свойств композитных материалов от степени дисперсности МУНТ и морфологии вводимых в композит УНТ.

3. *Будут всесторонне изучены свойства полученных материалов – как структурные, так и физико-механические.* Структурные свойства композитов (степень дисперсности УНТ в материале матрицы, размер частиц и т.п.) будут исследованы методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, физико-механические свойства (прочность, электропроводность, взаимодействие с электромагнитным излучением) будут исследованы с использованием оборудования, доступного в Институте неорганической химии СО РАН и Центром радиофизических измерений, диагностики и исследования параметров природных и искусственных материалов ТГУ.

4. *Наработка представительных партий образцов* композитных материалов с наиболее перспективными свойствами с целью тестирования конечными потребителями.

В настоящий момент проведены предварительные эксперименты по получению композитных полимерных материалов, содержащих УНТ, показана перспективность их применения для решения поставленных в проекте задач. В группе синтеза поверхностных соединений ИК СОРАН накоплен большой опыт работы с разнообразными углеродными наноматериалами, разработаны методики синтеза и охарактеризования углеродных нанотрубок, что позволяет рассчитывать на то, что заявленные цели проекта будут осуществлены полностью и в срок.

Прогнозируемый результат проекта, оценка экономической эффективности

Решение поставленных в проекте задач позволит создать научно-технические основы для получения композитных полимер-углеродных материалов с заданными свойствами, которые в дальнейшем могут быть использованы в различных областях науки и техники. Необходимо отметить, что в настоящее время в России рынок подобных материалов практически не развит. Отсутствуют как предприятия-поставщики УНТ и материалов на их основе, так и конечные потребители, заинтересованные в новых материалах и технологиях. Тем не менее, мировой уровень развития данного сектора рынка свидетельствует о том, что он является чрезвычайно перспективным – в США, Европе и Японии существует значительное количество компаний, производящих МУНТ и начинающих производить материалы на их основе.

Потребителями таких материалов на Западе являются компании военно-промышленного сектора, авиационно-космическая отрасль, медицинская и т.п. Отставание РФ в области нанотехнологий и связанных с ней усугубляется потенциальной возможностью использования разработанных технологий в качестве технологий двойного назначения, и, как следствие, запрета на импорт их и полученных с их помощью материалов. Следовательно, развитие данных технологий является одним из ключевых направлений для ликвидации возможного отставания РФ в таких высокотехнологичных областях, как ВПК, авиационно-космическая область и т.п. Следует также отметить, что материалы на основе УНТ имеют потенциально двойное назначение и отсутствие соответствующего производства в перспективе понизит оборонный потенциал РФ.

Полученные композиты будут предложены различным потенциальным потребителям, заинтересованным в материалах с новыми свойствами. При этом можно рассчитывать на существенно более низкую стоимость разработанных композитных материалов по сравнению с зарубежными аналогами, что делает их конкурентоспособными на российском и в перспективе на мировом рынках.



РАЗРАБОТКА ОСНОВ СИНТЕЗА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГЛИОКСАЛЕМ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА НИЗКОТОКСИЧНЫХ ДРЕВЕСНЫХ ПЛИТ

Мальков В.С.

Государственное общеобразовательное учреждение высшего профессионального образования «Томский государственный университет»

634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

Краткая аннотация

Проект направлен на создание и коммерциализацию российской технологии производства высококачественных древесных плит. Существующие методы синтеза смол для производства ДСП, разработанные в середине XX столетия, не отвечают современным требованиям и стандартам. В основе синтеза смол лежит каталитическая реакция поликонденсации карбамида и формальдегида, образующих разветвленные линейные полимеры. В предлагаемом проекте планируется разработка основ синтеза карбамидоформальдегидных смол, модифицированных ближайшим аналогом формальдегида – глиоксалем.

Введение

Последние 10 – 15 лет во всем мире уделяется большое внимание экологической чистоте мебели, выпускаемой на деревообрабатывающих предприятиях. Разработана система международных стандартов в производстве низкотоксичных древесностружечных плит, применяемых для выпуска экологически безопасной мебели, в частности, детской. В связи с этим постоянно ведутся исследования, направленные на поиск модификаторов карбамидоформальдегидных смол, снижающих эмиссию свободного формальдегида из готовых ДСП, и одновременно повышающих

физико-механические свойства плит. Существующие в России технологии синтеза карбаминоформальдегидных смол в большинстве являются устаревшими и в большинстве своем не удовлетворяют международным требованиям и стандартам. В связи с этим поиск модификаторов для производства смол с целью производства низкотоксичных ДСП является актуальной задачей.

В настоящее время на территории Российской Федерации ведется строительство большого числа крупных деревоперерабатывающих заводов на территории Томской, Вологодской, Иркутской, Ленинградской областях, Хабаровском крае, Сыктывкаре и др. Это связано с повышением пошлин на экспорт необработанной древесины. Наряду с этим ужесточаются требования и качеству выпускаемой продукции, что требует постоянного совершенствования технологии синтеза карбаминоформальдегидных смол с целью улучшения качественных характеристик производимых древесных плит.

Характеристика проекта

Карбаминоформальдегидные смолы (КФС) представляют собой продукт поликонденсации карбамида с формальдегидом. Существуют различные марки КФС, отличающиеся по своим свойствам и областям применения. Обобщенная схема процесса производства смолы достаточно проста (рис. 1). В реактор с мешалкой загружают заданное количество сырьевых компонентов и добавок. После введения катализатора и разогрева реакционной смеси подачей пара во встроенные змеевики реактора, начинается процесс конденсации. Технологический процесс регулируется за счет поддержания требуемой температуры и кислотности реакционной смеси.

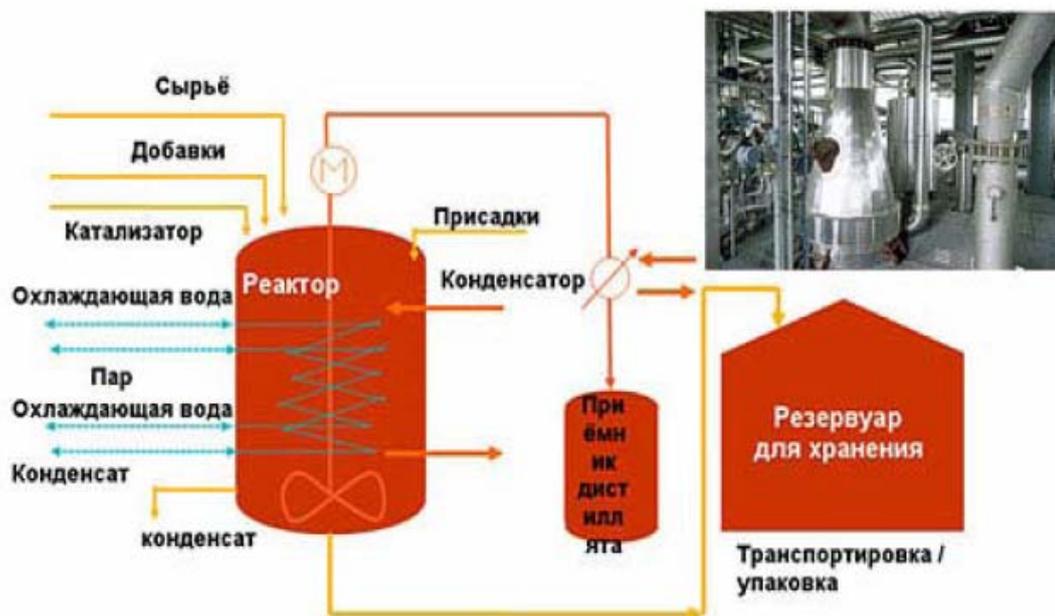


Рис. 1. Обобщенная схема производства карбаминоформальдегидных смол

В качестве сырья могут выступать формалин и карбамид или карбаминоформальдегидный концентрат (КФК), форконденсат. Последний все чаще находит применение в производстве КФС. КФК получают также как формалин, только абсорбция формальдегидсодержащего газа ведут раствором карбамида, а не водой, как в случае получения формалина.

Разрабатываемая технология модифицирования КФС глиоксалем не требует существенных изменений в технологической цепи в случае коммерциализации,

поскольку глиоксаль, использующийся при синтезе смол, добавляется в виде водного раствора.

Прогнозируемый результат проекта

В 2007 г. производство карбамидоформальдегидных смол на территории России составило более 760 тыс. тонн; при этом качество производимой на их основе продукции значительно уступает зарубежным аналогам по физико-механическим и токсикологическим параметрам (отвечая международным стандартам Е1 – Е2). Создание новой технологии синтеза смол с применением глиоксаля, позволит данной отрасли выйти на качественно новый уровень, обеспечив получение древесных плит, отвечающих европейскому стандарту Е0. Согласно предварительным расчетам, удорожание единицы продукции при переходе на новую технологию, не превышает 6 – 8%; при этом получаемая продукция будет относиться к более высокой ценовой категории.



РЕГИОНАЛЬНЫЙ МОЛОДЕЖНЫЙ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ФОРУМ
СибХИТ-2008

РАЗРАБОТКА АЛЮМОХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ НИЗШИХ С₃-С₅ ПАРАФИНОВ И ИХ СМЕСЕЙ

Немыкина Е.И.

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

Краткая аннотация

Целью данного проекта является разработка высокоактивного и селективного алюмохромового катализатора для дегидрирования низших парафинов и их смесей. Поставленная задача будет осуществляться по двум направлениям: оптимизация носителя – использование нового наноструктурированного алюмооксидного носителя, приготовленного методом центробежной термоактивации гиббсита (продукт ЦТА); оптимизация катализатора – поиск оптимального содержания оксида хрома и новых модифицирующих добавок.

Введение

Олефиновые и диолефиновые углеводороды (пропилен, н-бутены, изобутилен, бутadiен, изопрен) являются сырьем для получения синтетических каучуков, пластмасс, компонентов автомобильного топлива (МТБЭ, МТАЭ, алкилаты) и других ценных химических продуктов. Суммарный объем производства олефинов в России, кроме пропилена, получаемых методами дегидрирования составляет 600 – 700 тысяч тонн в год. В мировой промышленности существует несколько вариантов процессов дегидрирования С₃-С₅ парафинов. Примерно в половине этих процессов применяется катализатор, в качестве активной фазы которого используется оксид хрома Cr₂O₃, нанесенный на оксид алюминия Al₂O₃. В нашей стране на двух заводах используется метод вакуумного дегидрирования н-бутана в дивинил в стационарном слое алюмохромового катализатора, вот уже в течение 25 лет импортируемого фирмой Houdry. Примерно на десяти заводах используется метод дегидрирования изобутана, н-бутана и изопентана на алюмохромовом катализаторе в кипящем слое. Процессов и катализаторов дегидрирования пропана в пропилен в нашей стране нет.

Технология дегидрирования в кипящем слое по сравнению с другими технологиями характеризуется меньшими денежными затратами, энергоемкостью и, как следствие, низкой ценой готовой продукции. Наиболее узким местом данной технологии являются низкая активность и высокая истираемость применяемого уже более 30 лет алюмохромового катализатора ИМ-2201. Из-за высокой расходной нормы годовая потребность российских предприятий в нем составляет до 14 000 тонн в год. При эксплуатации этого катализатора помимо производственных проблем, связанных с низкой эффективностью использования реакционного объема, существуют серьезные экологические проблемы по улавливанию микрочастиц катализатора, образующихся в процессе его истирания, и захоронению огромных количеств токсичного отработанного катализатора.

Внедренный в 2000 г. катализатор АОК-73-21, хотя и обладает большей механической прочностью и активностью по сравнению с ИМ-2201, не нашел широкого применения из-за несовершенства его гидродинамических характеристик и высоких абразивных свойств. В настоящее время катализатор АОК-73-21 используется на 4-х заводах и только в смеси с ИМ-2201 (содержание АОК-73-21 в смеси не более 30 мас. %).

Учитывая большое количество существующих в стране установок дегидрирования в кипящем слое, разработка новых, устойчивых к истиранию и одновременно активных и селективных, катализаторов дегидрирования широкого спектра легких C_3 - C_5 углеводородов является актуальной задачей.

Для решения поставленной задачи будут применены принципиально новые научные и технологические подходы.

Разработка высокоактивного и селективного микросферического катализатора нового поколения будет осуществлена за счет использования нового наноструктурированного алюмооксидного носителя, приготовленного методом центробежной термоактивации гиббсита (продукт ЦТА) на установках центробежной термоактивации «Цефлар». Данный метод недавно разработан в Институте катализа, защищен патентами РФ. Как показали фундаментальные исследования, особое структурное состояние продукта ЦТА способствует формированию в катализаторах высокодисперсных, наноразмерных частиц активного хромового компонента, что обеспечивает более высокую активность катализатора.

Введение ряда промотирующих добавок, ранее не использовавшихся в данных катализаторах, существенно повысит их эксплуатационные характеристики.

Учитывая, что за последний год цена на хромовый ангидрид, который является исходным сырьем для приготовления алюмохромового катализатора, увеличилась почти в два раза, возникает задача уменьшить содержание хрома в катализаторе для снижения его себестоимости.

Характеристика проекта

В ходе предварительных испытаний катализаторов с разным содержанием хрома было выявлено, что катализатор, содержащий 12% Cr_2O_3 , по своим каталитическим характеристикам не уступает промышленному катализатору с 16% Cr_2O_3 . Следующим этапом работы станет дальнейшее снижение содержания оксида хрома до 10%, что по предварительным результатам не должно привести к снижению каталитических характеристик. Параллельно с этим будет изучено влияние модифицирующих добавок Се и Ga на каталитические свойства системы. В ходе проведенных исследований было показано положительное влияние добавок Се на селективность в процессе дегидрирования изобутилена, наиболее существенное при $560^{\circ}C$.

После установления оптимального состава катализатора потребуется провести испытания на стабильность активности и дезактивацию (длительные циклы более 1

часа), а также при повышенных температурах (900-1000⁰С) для предсказания срока службы катализатора.

Прогнозируемый результат проекта

Проведенные исследования и предварительные результаты испытания нескольких образцов нового катализатора показали, что этот катализатор в сопоставлении с существующими промышленными образцами характеризуется:

более высокой активностью и селективностью по сравнению с используемыми промышленными катализаторами. Это позволит снизить температуру дегидрирования на 20-30⁰С при его эксплуатации в промышленности, повысив при этом как селективность процесса на 2-5 мас. %, так и выход целевого олефина на 1-2 мас.%;

высокой прочностью на истирание (не менее 96 %) и более высоким сроком эксплуатации, что позволит существенно снизить расход катализатора на тонну получаемого олефина. Расходная норма нового катализатора при дегидрировании, например, изобутана, будет составлять не более 3,5-4 кг на тонну получаемого изобутилена, что в 4 – 6 раз ниже по сравнению с промышленными катализаторами. Таким образом, возможно существенное сокращение объемов отработанного катализатора и, как следствие, снижение экологического риска;

близкой к сферической формой частиц, что приводит к снижению его абразивных характеристик и, следовательно, к увеличению срока службы промышленных реакторов.

Имеющихся в настоящее время промышленные катализаторы содержат 16% Cr₂O₃, т.е. для приготовления 1 тонны алюмохромового катализатора необходимо затратить 210 кг хромового ангидрида CrO₃. Учитывая его рыночную цену – 140 тыс. руб. за тонну, это обойдется в 29,4 тыс. руб. Для приготовления 1 тонны нового катализатора, содержащего 10% Cr₂O₃, потребуется всего 130 кг хромового ангидрида стоимостью 18,2 тыс. руб., то есть будет сэкономлено свыше 11 тыс. руб.



РЕГИОНАЛЬНЫЙ МОЛОДЕЖНЫЙ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ФОРУМ
СибХИТ-2008

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА КАПРОЛАКТАМА В ВЫСОКООКТАНОВЫЕ ПРИСАДКИ ДЛЯ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

Непомнящих Д.В.

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

Краткая аннотация

Проект направлен на разработку технологии переработки кислородсодержащих отходов производства капролактама в октаноповышающие добавки к топливам. Предварительные эксперименты показали возможность синтеза кислородсодержащих соединений, используемых в качестве эффективных топливных присадок, из флотореагента СФК (отходов производства капролактама). Проект предполагает проведение исследований, направленных на оптимизацию синтеза топливного модификатора и исследование его характеристик моторным и исследовательским методом.

В результате выполнения проекта будет создан научно-технический задел, который в перспективе обеспечит создание технологии эффективной переработки, ранее сжигаемых отходов производства, в продукт необходимый на топливном рынке.

Введение

Наиболее прогрессивным методом повышения качества автомобильных топлив на фоне сокращения запасов нефти и бурного роста автотранспорта, является добавление функциональных присадок, которые существенно повышают характеристики бензинов. Основная проблема, затрудняющая использование присадок, заключается в их высокой цене, и соответственно, высоких ценах на бензины. Эффективным путем решения данной проблемы является снижение себестоимости исходных веществ и оптимизация технологии их получения.

Работы по созданию функциональных присадок к автомобильным бензинам в России проводятся более тридцати лет. Длительное время в промышленных масштабах вырабатывались отечественные добавки «Афен» и «Автомаг». Нефтеперерабатывающем заводом «НОРСИ» организовывалось производство бензинов с этими присадками. В настоящее время из-за отсутствия сырья присадки «Афен» и «Автомаг» в промышленных масштабах не вырабатываются.

Целью настоящего проекта является разработка технологии переработки отходов производства капролактама для получения высокооктановой беззолной кислородсодержащей добавки к автомобильным и дизельным топливам.

Отходы производства капролактама содержат ценные органические соединения, в частности, циклогексанон, амиловые спирты и др. В настоящее время отходы производства капролактама, как правило, сжигают, так как, несмотря на высокую ценность отдельных компонентов, разделение их смеси практически невозможно. Однако этот метод утилизации отходов требует высоких расходов энергии на утилизацию отходов и наносит вред окружающей среде продуктами горения отходов.

Более выгодным способом утилизации побочных продуктов, является использование их в дальнейшем производстве. В настоящем проекте предлагается осуществить достраивание технологической цепочки: нефть – бензол – капролактама (отходы) – **диамиловый эфир**. На этапе предварительных испытаний показана возможность получения из флотореагента СФК эффективной октаноповышающей топливной присадки к автомобильным и дизельным топливам. Низкая стоимость сырья и относительно невысокие затраты на его переработку обуславливают высокую экономическую привлекательность топливной присадки из отходов производства капролактама, данная технология позволяет уменьшить урон, наносимый окружающей среде производством капролактама.

Характеристика проекта:

Объектом исследования при выполнении данного проекта является создание технологии производства октаноповышающих кислородсодержащих топливных присадок из отходов производства капролактама.

Создание технологического процесса будет проведено в несколько этапов:

- разработка и оптимизация условий переработки сырья (отходы капролактама) в высокооктановую добавку;
- оптимизация регенерации катализатора;
- исследование основных показателей качества образцов топливных добавок полученных данным способом;
- оптимизация содержания присадки в автомобильных бензинах, не превышающего установленного техническим регламентом «О требованиях к

автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» от 27.02.2008 г.

В результате реализации проекта будет создана конкурентоспособная технология, позволяющая получать высокоэффективные оксигенаты, обладающие высокими октановыми числами, моющими характеристиками и улучшенными экологическими показателями. Также будет увеличена глубина переработки нефтепродуктов и уменьшено вредное воздействие производства капролактама на окружающую среду.

При реализации данной технологии будут удовлетворены потребности рынка в экономически выгодных, низкотоксичных топливных присадках на основе амилового эфира, повышающих октановое число. Также будет решена проблема дорогостоящего сырья для их производства что, несомненно, влияет на рыночную цену продукта.

Прогнозируемый результат проекта

В результате выполнения проекта ожидается:

- разработка технологии, позволяющей снизить стоимость топлива для двигателей внутреннего сгорания;
- снижение воздействия на окружающую среду производств капролактама;
- повышение глубины переработки углеводородного сырья;
- улучшение характеристик автомобильных бензинов;

В ходе выполнения НИР будет создан научно-технологический задел, который ляжет в основу последующей опытно-конструкторской разработки.

Технология получения высокооктановых присадок к автомобильным топливам из отходов капролактама позволит улучшить качество автомобильных бензинов, модифицированных данной присадкой без значительного увеличения себестоимости. Предварительные испытания показали, что помимо октаноповышающих свойств, добавка к топливам обладает моющими свойствами. Кроме того, в отличие от других добавок не содержит металлов, что уменьшает нагарообразование в двигателях и сокращает вредные выбросы в атмосферу и содержит связанный кислород, что повышает коэффициент сгорания топлива.

Созданная технология получения присадок из отходов капролактама может быть использована такими крупными предприятиями как: ОАО «Азот» (Кемерово, РФ), являющегося одним из крупнейших производителей жидкого и кристаллического капролактама.

Основными потребителями данной разработки должны стать крупные предприятия нефтеперерабатывающей промышленности, производящие подавляющее большинство товарных топлив, и крупные нефтегазовые компании такие как «Славнефть», также к технологии могут проявить интерес малые нефтеперерабатывающие заводы, расположенные в регионе производства капролактама.

Прогнозируется, что присадка к топливам для двигателей внутреннего сгорания, получаемая с применением разрабатываемой технологии, не будет уступать отечественным аналогам по характеристикам, но более того - иметь ценовое преимущество. Сравнение данного продукта с зарубежными аналогами будет проведено после более детального исследования зарубежного рынка аналогичной продукции.



СОЗДАНИЕ ИСКУССТВЕННЫХ НАНОКОНСТРУКЦИЙ, СОДЕРЖАЩИХ РЕАКЦИОННОСПОСОБНУЮ ГРУППИРОВКУ, ДЛЯ НАПРАВЛЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПАТОГЕННЫЕ НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Павлова А.С.^{1,2}, Миронов А.В.²

¹ *Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 8*

² *Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Новосибирский государственный университет» (НГУ), 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2*

Краткая аннотация

Целью данного проекта является создание научно-технического задела по технологии синтеза лекарственных средств нового поколения на основе искусственных наноконструкций для направленного расщепления патогенных нуклеиновых кислот при лечении различных, в т.ч. вирусных, заболеваний. В связи этим планируется синтезировать наноконструкции, содержащие несколько компонентов: олигонуклеотид заданной последовательности, обеспечивающий специфичность взаимодействия с нуклеиновой кислотой-мишенью (НК-мишенью), наночастицы диоксида титана (TiO_2), способствующие проникновению конструкции в клетки [1], и реакционноспособную группировку. Далее ставится задача исследовать возможность специфической деструкции НК-мишени с помощью полученных наноконструкций.

Введение

Актуальной задачей современной биотехнологии является поиск новых подходов к конструированию лекарственных средств для лечения и профилактики различных заболеваний, в том числе массовых вирусных инфекций [2]. Одной из массовых инфекций, борьба с которой представляет интерес для общественного здравоохранения, является гепатит С. Так, в настоящее время примерно 170 миллионов человек инфицированы вирусом гепатита С [3]. Пока нет ни вакцины против вируса гепатита С, ни специфических противовирусных препаратов, а препараты широкого спектра антивирусного действия эффективны только у части популяции больных. Ввиду этого поиск методов эффективного воздействия на эту опасную вирусную инфекцию по-прежнему требует решения [3].

Лекарственными средствами нового поколения являются соединения, имеющие в своем составе реакционную группировку, способную специфически расщеплять целевые (патогенные) нуклеиновые кислоты. В качестве такой реакционноспособной группировки способен выступать природный гликопептидный антибиотик блеомицин А5, отличающийся достаточно высокой эффективностью и селективностью действия в отношении направленного расщепления как ДНК-, так и РНК-мишеней [4]. Новизной предлагаемого подхода является использование искусственной наноконструкции, состоящей из наночастиц TiO_2 , олигонуклеотидного фрагмента и блеомицина. Предполагается, что наночастицы будут выполнять функцию носителя, способного доставлять наноконструкцию в клетки, олигонуклеотид будет направлять ее к определенному участку целевой нуклеиновой кислоты, а остаток блеомицина будет повреждать НК-мишень. Ранее использовались только наночастицы с иммобилизованными олигонуклеотидами, не содержащими реакционноспособных групп.

Характеристика проекта

В основе проекта лежит один из широко известных подходов подавления экспрессии генов – использование антисмысловых олигонуклеотидов, адресованных к определенной последовательности нуклеиновой кислоты [5]. Олигонуклеотиды с ковалентно присоединенными реакционноспособными группами представляют наибольший интерес для исследователей, поскольку такие конъюгаты, помимо способности образовывать комплекс с геном-мишенью и предотвращать его экспрессию [6], имеют дополнительную возможность осуществлять необратимое повреждение целевого гена. Однако, известно, что применение антисенс-агентов *in vivo* ограничивается существующей проблемой их доставки в клетку. Ранее была обнаружена уникальная способность TiO_2 -ДНК наноконструкций проникать в клетки млекопитающих [1]. Также ранее было показано, что остаток блеомицина при присоединении к олигонуклеотиду сохраняет свою реакционную способность к расщеплению НК-мишеней [7]. Создание наноконструкций, сочетающих в себе вышеописанные функции, является многообещающим вариантом разработки лекарственных средств нового поколения.

В качестве модельных НК-мишеней и антисмыслового олигонуклеотида для реализации поставленных задач данного проекта будут использованы олигонуклеотидные последовательности, принадлежащие геному вируса диареи крупного рогатого скота (BVDV), который по структурной организации генома аналогичен РНК-содержащему вирусу гепатита С [8]. В ходе проекта запланирована разработка методов ковалентной и нековалентной иммобилизации антисмыслового олигонуклеотида и остатка блеомицина на TiO_2 -наночастицы. Далее ставится задача исследовать на модельной системе возможность специфической деструкции НК-мишени с помощью полученных наноконструкций, а также планируется введение флуоресцентной метки в полученные наноконструкции для исследования их проникновения в клетки с помощью конфокального микроскопа.

Прогнозируемый результат проекта

В результате проведения исследований будут разработаны научно-технологические основы для создания лекарственных препаратов нового поколения. Данная разработка не имеет аналогов в части состава искусственной наноконструкции с реакционноспособными лигандами. Есть основания ожидать, что эффективность новых лекарственных конструкций в отношении расщепления патогенных нуклеиновых кислот будет превосходить известные зарубежные препараты для лечения вирусных инфекций.

Полученные результаты по конструированию вирусспецифических искусственных наноконструкций могут быть запатентованы.

Литература

- [1]. Paunesku T., Rajh T., Wiederrecht G., Maser J. et al // *Biology of TiO_2 -oligonucleotide nanocomposites*// *Nature materials*, 2003, V. 2, P. 343-346.
- [2]. Нетесов С. В., Сандахчиев Л. С. // Вирусные инфекции как основная угроза биобезопасности человечества в XXI веке. // *Биотехнология: состояние и перспективы развития*, Материалы 3-го международного конгресса (Москва, 14-18 марта 2005 г.). – М.: ЗАО Экспо-биохим-технологии, 2005, Ч. 1, С. 15.
- [3]. Locarnini, S.A. and Bartholomeusz, A. // *Advances in hepatitis C: what is coming in the next 5 years?* // *Journal of Gastroenterology and Hepatology*, 2002, V. 17, P. 442-447.
- [4]. Vorobjev P.E., Smith J.B., et al. // *Site-specific cleavage of RNA and DNA by complementary DNA-bleomycin A5 conjugates* // *Bioconjug Chem.*, 2003, V. 14, P. 1307-1313.

[5]. Belikova A.M., Zarytova V.F., Grineva N.I. // Synthesis of ribonucleosides and diribonucleoside phosphates containing 2-chloroethylamine and nitrogen mustard residues // Tetrahedron Lett., 1967, V. 37, P. 3557-3562.

[6]. Zamecnik P.C., and Stephenson M.L. // Inhibition of Rous sarcoma virus replication and cell transformation by a specific oligodeoxynucleotide // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 1978, V. 75, P. 280-284.

[7]. Sergeev D., Godovikova T., Zarytova V. // Synthesis of bleomycin A5 oligonucleotide derivatives and site-specific cleavage of the DNA target. // Bioconjugate Chemistry, 1990, V. 4, P. 189-193.

[8]. Buckwold V.E., Beer B.E., Donis R.O. // Bovine viral diarrhea virus as a surrogate model of hepatitis C virus for the evaluation of antiviral agents // Antiviral Research, 2003, V. 60, P. 1-15.



РЕГИОНАЛЬНЫЙ МОЛОДЕЖНЫЙ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ФОРУМ
СибХИТ-2008

СОЗДАНИЕ МОДЕЛЬНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА МЕДИ (II) ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Свинцицкий Д.А.

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

Краткая аннотация

Целью данного проекта является разработка эффективного катализатора, содержащего в качестве активного компонента более дешевые, чем благородные металлы, элементы (например, медь) для осуществления реакции окисления монооксида углерода при низких температурах (50-100°C). Для достижения поставленной цели планируется решение следующих задач: установление влияния прекурсора, а также размера и формы наночастиц на каталитическую активность оксида меди(II), разработка метода синтеза наноразмерного каталитически активного оксида CuO для реакции низкотемпературного окисления CO.

Введение

Со времени выделения катализа как самостоятельного направления химической науки и до сегодняшнего дня немаловажную роль в химии катализаторов играли и играют благородные металлы, но их высокая стоимость и ограниченная доступность делает необходимым поиск новых каталитических систем на основе более доступных, неблагородных металлов. Интересным и перспективным в этом отношении является изучение медь-оксидных катализаторов, которые, например, могут быть использованы для дожигания CO как при получении сверхчистого водорода для топливных элементов, так и для очистки продуктов сгорания моторного топлива.

Практически важным параметром для катализаторов является не только максимальная каталитическая активность, но и способность эффективно работать при низких температурах. Долгое время считалось, что оксид меди(II) CuO представляет собой неактивное соединение, не взаимодействующее с CO и углеводородами вплоть до температур ~200-300 °C. И только в последние годы появились работы [1,2], посвященные исследованию каталитических свойств наноразмерных оксидов меди(II), проявляющих активность при температурах ~150°C. Относительно высокая

реакционная способность таких образцов связывается авторами работ [1,2] с размерным эффектом. В публикации [2] проиллюстрирована зависимость каталитической активности наночастиц оксида меди(II) не только от их размера, но и от морфологии, т.е. формы частиц.

В связи с большой актуальностью данной проблемы не должна вызывать сомнений необходимость ее дальнейшего более детального изучения, в частности, установление влияния размера, формы и степени окисленности наноразмерного оксида меди(II) на его каталитические свойства с целью создания эффективного катализатора окисления СО при температуре близкой к комнатной, не содержащего драгоценные металлы.

Характеристика работы

В результате низкотемпературного окисления медной фольги кислородом, активированным высокочастотным разрядом, была получена наноструктурированная пленка CuO, исследование которой методом СТМ показало формирование нанокристаллитов оксида меди(II) плоской структуры с размерами ~10-20 нм. Исследование реакционной способности полученного оксида меди CuO показало, что температурный интервал взаимодействия с СО сопоставим с образцами, полученными в работе [2]. В связи с тем, что в полученной пленке оксида меди CuO наблюдалось значительно количество сверхстехиометрического кислорода, необходимо решить вопрос о том, что является основным фактором, влияющим на каталитическую активность – размер частиц, их форма или наличие сверхстехиометрического кислорода. Для решения данной проблемы планируется получение различных наночастиц оксида меди CuO при помощи разнообразных методов.

В рамках данной работы планируется получение нанокристаллического оксида меди(II) методами препаративной химии, такими как осаждение из различных прекурсоров из водных и водно-спиртовых растворов концентрированным раствором (иногда с добавлением твердого) NaOH и термическое разложение в различных газовых средах предварительно синтезированных прекурсоров. В качестве прекурсоров для получения CuO планируется использовать $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Возможно привлечение метода окисления порошков меди или оксида меди кислородом, активированным ВЧ-разрядом. Изучение структурных характеристик и электронного состояния элементов полученных образцов будет осуществляться методами ПЭМ (Просвечивающая Электронная Микроскопия), РФА (Рентгено-Фазовый Анализ) и РФЭС (Рентгеновская Фотоэлектронной Спектроскопия). Измерение каталитической активности образцов будет проходить на проточной каталитической установке с анализом продуктов при помощи квадрупольного масс-спектрометра. В результате, при вариации методов приготовления планируется получить наноструктурированный образец CuO с удовлетворительными каталитическими свойствами в реакции низкотемпературного окисления СО.

Прогнозируемый результат проекта.

Оксид меди(II), полученный с помощью окисления медной фольги кислородом, активированным ВЧ-разрядом, проявляет активность в реакции окисления СО уже при температуре ~80 °С. Из полученных данных, а также исходя из результатов работ [1,2] представляется возможным получить нанопорошок оксида меди(II), активный в окислении СО при низких температурах (50-100°С). Экономическая целесообразность данной работы вполне очевидна, так как медные катализаторы альтернативные катализаторам, активными компонентами которых являются благородные металлы, значительно дешевле.

Литература

- [1]. Pillai U.R., Deevi S.//Appl.Catal.B:Enviromental. – 2006. – 64. – P.146-151.
- [2]. Kebin Z., RuiPu W. , Boqing X., Yadong Li // Nanotechnology 17 (2006) 3939-3943



РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРА И СПОСОБА СИНТЕЗА МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ ПУТЕМ ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Семионова Е.В.

630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5

Краткая аннотация

Проект направлен на создание эффективного, экологически безопасного производства муравьиной кислоты на основе новой технологии, не имеющей аналогов в мировой промышленности. Она заключается в газофазном окислении формальдегида кислородом воздуха на высоко селективном ванадий – титановом катализаторе. По предложенной технологии экономически целесообразным продуктом является 55-60%-ная муравьиная кислота.

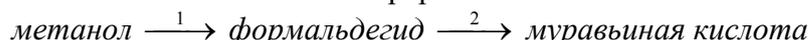
Введение

Муравьиная кислота – один из самых ценных продуктов, рынок потребления, которого в России практически не ограничен. Она широко используется в различных областях. Однако, несмотря на потребность в муравьиной кислоте, ее производство в нашей стране отсутствует, а спрос частично удовлетворяется за счёт импорта из ГДР и Финляндии.

В промышленном масштабе муравьиную кислоту получают несколькими методами:

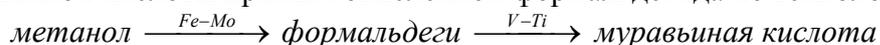
1) как побочный продукт при получении уксусной кислоты жидкофазным окислением углеводов; 2) взаимодействием формиата натрия с неорганической кислотой; 3) окислением формамида серной кислотой; 4) производство муравьиной кислоты на основе СО (из синтез газа через метилформиат). Основные недостатки данных методов – большое количество сточных вод и побочных продуктов.

В связи с предполагаемым ростом потребности в муравьиной кислоте актуальны исследования по разработке процесса целевого производства муравьиной кислоты из более дешевого сырья на установках, требующих невысоких капиталовложений. Перспективной может быть комплексная переработка по схеме:



Стадия 1 этой схемы осуществлена в промышленности и не требует дополнительных капиталовложений на разработку. Преимуществом предложенной схемы является использование существующих мощностей формалиновых производств РФ.

В Институте Катализа СО РАН разработан новый экологически чистый способ синтеза муравьиной кислоты прямым окислением формальдегида по технологии [1]:



Выход муравьиной кислоты в расчете на превращенный формальдегид составляет не менее 90%. В качестве сырья по этой технологии могут использоваться реакционные газы процесса окисления метанола на железо – молибденовом катализаторе. Полученный по двух стадийной схеме продукт после конденсации представляет собой 55-60 %-ный водный раствор муравьиной кислоты, не содержащий органических примесей.

В отличие от традиционных способов новый метод получения муравьиной кислоты экологически безопасен и технологически прост. Данная технология имеет ряд преимуществ: 1) простая и надежная технологическая схема с минимальным количеством стадий; 2) полная экологическая безопасность; 3) отсутствие сточных вод, твердых отходов и вредных газовых выбросов; 4) низкая себестоимость конечного продукта; 5) низкие удельные капитальные вложения и короткие сроки их окупаемости; 6) возможность создания небольших производств в непосредственной близости от

потребителя на ограниченных производственных площадях; 7) высокое качество продуктов.

Характеристика проекта

В рамках проекта предполагается решить следующие задачи:

1 – Построить кинетическую модель окисления формальдегида в муравьиную кислоту.

2 – Разработать способ получения активного катализатора синтеза муравьиной кислоты.

Для построения кинетической модели будут использованы данные о механизме основной реакции окисления формальдегида в муравьиную кислоту. Необходимый массив экспериментальных данных будет получен в стационарных условиях в лабораторном дифференциальном реакторе при широкой вариации состава реакционной смеси и температуры и определены кинетические параметры отдельных стадий реакции в нестационарных условиях методом *in situ* ИК-спектроскопии. На основе стационарного и динамического экспериментов будет разработана кинетическая модель, которая позволит методом математического моделирования оптимизировать условия проведения процесса и определить динамические и конструктивные характеристики реактора. Созданная кинетическая модель позволит в контролируемых условиях целенаправленно получать желаемый продукт и избегать побочных реакций.

Разработанные ранее высоко селективные, но низко активные катализаторы состава 20%V₂O₅/80%TiO₂ (% wt.) содержали оксидные формы ванадия в виде наноразмерных частиц [VO]_x, распределённых на поверхности носителя TiO₂, и фазы оксида V₂O₅. Удаление фазы V₂O₅, блокирующей монослойные формы ванадия, позволило повысить активность катализатора в несколько раз [2].

Монослойные катализаторы были получены растворением фазы V₂O₅ азотной кислотой в катализаторах, содержащих ванадий выше монослойного покрытия частицами [VO]_x. Однако предложенный способ активации катализатора сопровождается образованием сточных вод и не является экологически безопасным. Разработка способа экологически безопасного синтеза монослойного ванадиевого катализатора является одной из задач проекта.

Технология получения муравьиной кислоты основана на селективном окислении формальдегида в трубчатом реакторе на оксидном V-Ti катализаторе. Содержащие формальдегид газы из реактора окисления метанола направляются в реактор для окисления формальдегида в муравьиную кислоту. Принципиальная технологическая схема получения муравьиной кислоты включает трубчатый контактный аппарат окисления формальдегида в муравьиную кислоту при T=110-120°C, масляную систему для поддержания оптимального температурного режима в реакторе, двухступенчатый конденсатор, где на первой ступени происходит охлаждение оборотной водой, на второй - хладагентом с температурой минус 5°C - 0°C, и дожигатель отходящих газов.

Прогнозируемый результат проекта

Себестоимость муравьиной кислоты по предлагаемой технологии при объёме производства 2000 тн/год составит 5720 руб/тн.

Стоимость 85% муравьиной кислоты, закупаемой по импорту у основного её мирового производителя, – фирмы "BASF" в начале 2006г. составила 0,87-0,94 Евро/кг (вкл НДС) или 26,3-26,5 руб/кг (вкл НДС), а стоимость 99% МК – 1,03 Евро/кг. Таким образом, цена муравьиной кислоты пропорциональна ее содержанию в конечном продукте, следовательно, стоимость муравьиной кислоты в пересчете на 50%-ное содержание продукта составит ~ 0,52 Евро/кг (15,7 руб/кг).

Эффективность производства оценивалась в случае реализации потребителю 50% муравьиной кислоты по цене 15700 руб/т.

Согласно нашим оценкам при принятых допущениях срок окупаемости капиталовложений оценивается величиной 3,3 года.

Технология будет опробована на пилотной двух стадийной установке производительностью 65 кг муравьиной кислоты в сутки (ИК г.Новосибирск), представляющей полный аналог промышленного производства. Исходные данные, выполненные на основе работы пилотной установки, будут использованы для проектирования промышленного производства.

Проект имеет конечной целью создание технологии экономически эффективного и экологически безопасного промышленного производства муравьиной кислоты.

Список литературы

- [1]. Патент РФ № 2049770
- [2]. G.Ya. Popova, T.V. Andrushkevich, E.V. Semionova, Yu.A. Chesalov, L.S. Dovitova, V.A. Rogov, V.N.Parmon, J. Mol. Catal. 283 (2008) 146 – 152.



КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОМПАУНДИРОВАНИЯ ТОВАРНЫХ БЕНЗИНОВ С УЧЕТОМ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ КОМПОНЕНТОВ СМЕСИ

Смышляева Ю.А.

Томский политехнический университет, Химико-технологический факультет

Кафедра химической технологии топлива и химической кибернетики, 634050, г. Томск, пр. Ленина 30

Краткая аннотация

Целью проекта является разработка компьютерной системы для компаундирования товарных бензинов, которая учитывала бы межмолекулярные взаимодействия, и позволяла бы рассчитывать смешение катализаторов различных процессов. Программа позволяет рассчитать октановые числа товарных бензинов, оптимизировать процесс компаундирования, рассчитать соотношение компонентов для получения товарных бензинов, заданной марки, учесть влияние присадок и добавок.

Введение

В ходе основных процессов нефтепереработки (риформинг, изомеризация, крекинг и т.д.) вырабатываются только компоненты моторных, авиационных и котельных топлив с различными показателями качества. Для получения же товарных нефтепродуктов организуется смешение (компаундирование) полученных компонентов в соответствующих емкостях НПЗ в соотношениях, которые обеспечивают нормируемые показатели качества.

Для проведения точных расчетов октановых чисел компаундированных автомобильных бензинов и определения оптимальных рецептов бензиновых смесей на нефтеперерабатывающем предприятии необходимо иметь анализы октановых чисел всех бензиновых компонентов. Частое определение октановых чисел бензиновых компонентов требует расхода значительного объема испытуемых и дорогостоящих

эталонных топлив. Поэтому в будущем решающая роль в расчете октановых чисел принадлежит компьютерным методам.

В настоящее время все методики расчета октановых чисел подразделяются на эмпирические методы, основанные на статистической обработке опытных данных и химические, основанные на учете механизма взаимодействия углеводородов, присадок и добавок. Последние обладают рядом преимуществ и позволяют более точно рассчитать октановые числа товарных бензинов, основываясь на физико-химической сущности процесса компаундирования.

Характеристика проекта

На практике часто октановые числа смесей рассчитывают по правилу аддитивности, т.е. суммируя произведения октанового числа каждого компонента на долю его в смеси. Однако детонационная стойкость не является аддитивным свойством. Отклонения от аддитивности связаны, в первую очередь, с межмолекулярными взаимодействиями углеводородов и неуглеводородных примесей при компаундировании различных компонентов, которые определяются реакционной способностью углеводородов и компонентов присадок и добавок. Таким образом, октановое число можно представить в виде суммы двух составляющих: аддитивной и неаддитивной. Неаддитивная составляющая представляет собой произведение дипольного момента молекул на его концентрацию:

$$B \approx \alpha \sum_i C_i \cdot D^n.$$

Представление первого слагаемого разложения в бесконечный ряд с последующим учетом наиболее значимых членов позволило дать численную интерполяцию данному виду взаимодействия:

$$O.C._{\text{смеси}} = \sum_i O.C._i \cdot x_i - x_i \cdot B;$$

$$\alpha = a_{1i} + a_{2i} \cdot x_i + a_{3i} \cdot x_i^2,$$

где x_i – концентрации ароматических углеводородов и антидетонаторов, наиболее склонных к межмолекулярным взаимодействиям.

Аналогичную модель можно составить с учетом межмолекулярного взаимодействия олефинов. Таким образом, формула расчета октановых чисел фракций, содержащих ароматические и олефиновые углеводороды будет иметь следующий вид:

$$O.C._{\text{смеси}} = \sum_i O.C._i \cdot X_i + C_{ap} \cdot B_{ap} + C_{ol} \cdot B_{ol},$$

где X_i – концентрация i -го компонента; C_{ap} , C_{ol} – концентрация ароматических и олефиновых углеводородов; B_{ap} , B_{ol} – мера неаддитивности ароматических и олефиновых углеводородов.[1]

Кафедрой ХТТ и ХК на основе вышеизложенной модели была разработана компьютерная программа, позволяющая рассчитать октановые числа товарных бензинов, полученных методом компаундирования. Данная программа не только учитывает физико-химические основы детонации и механизмы действия присадок и добавок, но и впервые межмолекулярные взаимодействия при смешении потоков. Основной интерфейс программы представлен на рисунке 1.

Прогнозируемый результат проекта

Программа позволяет рассчитать октановые числа бензинов, основываясь на данных с НПЗ по потокам смешения, также программа позволяет рассчитывать влияние на октановое число различных присадок, применяемых в производстве бензинов. Результаты расчетов представлены в виде окна, в котором отображается октановое

число, введенных потоков смешения, рассчитанное на основании модели по исследовательскому и моторным методам. Интерфейс выбора потоков смешения, количества добавляемых присадок, и результаты работы программы представлены на рисунке 2.

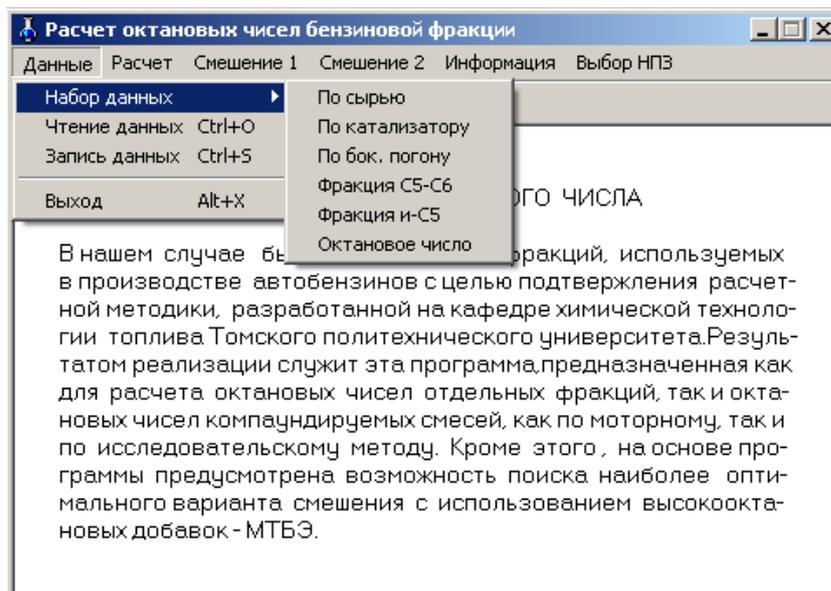


Рисунок 1. Основной вид программы

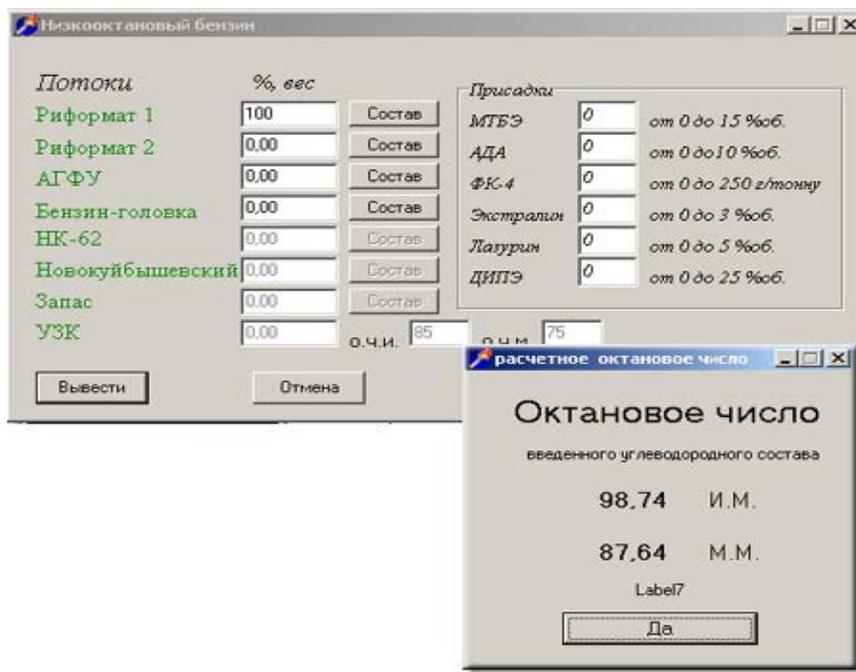


Рисунок 2. Потоки смешения и результаты расчета октановых чисел.

Литература

[1]. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Компьютерное прогнозирование и оптимизация производства бензинов. Физико-химические и технологические основы. – Томск: СТУ, 2000.–192с.



ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНОВ

Уваров М.Н.

*Институт химической кинетики и горения СО РАН,
630090, город Новосибирск, ул. Институтская, 3*

Аннотация

Исследование будет посвящено поиску материалов (фуллеренов и их производных, внедрённых в полимерные матрицы) для создания дешёвых солнечных батарей нового типа. Методами импульсного электронного парамагнитного состояния будет исследоваться процесс разделения заряда в этих материалах. Планируется детальное изучение механизма преобразования световой энергии в электрическую в этих материалах. На основе полученных данных будут выбраны перспективные материалы для полимерных фотоэлементов солнечных батарей.

Введение

Эффективное использование энергии солнечного излучения становится всё более востребовано вследствие уменьшения невозобновляемых запасов ископаемого углеводородного топлива и увеличения его стоимости. В настоящее время промышленность выпускает солнечные батареи на основе полупроводниковых материалов, которые преобразуют световую энергию в электрическую. Средний коэффициент фотоэлектрического преобразования (КФП) таких батарей равен 16%. У таких батарей существует ряд принципиальных недостатков, один из которых – дороговизна получения чистого полупроводника.

Привлекательной является идея создания солнечных батарей на основе полимерных соединений, поскольку производство полимеров значительно дешевле, чем производство полупроводника. Кроме этого, коэффициент поглощения света у органических материалов значительно выше, чем у обычных полупроводниковых (Si), что делает принципиально возможным использовать тонкие плёнки для эффективного преобразования света.

Для работы фотоэлектрической ячейки необходимо разделение заряда, происходящее вследствие поглощения системой кванта света, с высоким квантовым выходом. Более того, время жизни разделённых зарядов должно быть достаточным для того, чтобы заряды достигли поверхности электродов (типичные значения времён жизни лежат в миллисекундном диапазоне). Считается, что разделение заряда с такими свойствами может происходить в системе фуллерен (или его производная) растворённый в полимере.

Такие системы могут иметь уникальные фотофизические свойства. Спектр поглощения фуллеренов C_{60} и C_{70} распространяется на видимый диапазон света, а величина их сродства к электрону невелика (2,7 эВ), поэтому фуллерены являются хорошими акцепторами электронов.

Такие фотоэлектрические ячейки уже созданы, но их КФП невысок. Например, ячейка, сделанная в 2007 году Кимом и др. на основе производной фуллерена C_{70} в поли(3-гексилтиофене), облучаемая солнечным светом мощностью 100 мВт/см^2 , производила напряжение 0,63 В, плотность тока $10,8 \text{ мА/см}^2$ и имела КФП = 4,7% [1].

Для увеличения КФП таких ячеек необходимо подобрать материал, чтобы, во-первых, полимер хорошо растворял фуллерен (или его производную), во-вторых, происходил фотоиндуцированный перенос электрона, в-третьих, спектр поглощения этого процесса должен быть широким участком спектра солнечного излучения и, в-четвёртых, время рекомбинации ион-радикальной пары было достаточно большим.

Цель данной работы заключается в поиске таких материалов и исследовании процессов разделения зарядов в них под действием света.

Характеристика проекта

Известно, что фуллерены растворяются только в неполярных растворителях и с небольшими концентрациями, но производные фуллеренов хорошо растворяются в полимерах, таких как политиофены. Предполагается, что разделение заряда и возникновение ион-радикальных пар будет возникать в таких растворах при облучении импульсом света второй гармоники YAG лазера с длиной волны 532 нм и длительностью 10 нс. Для исследования образующихся при фотовозбуждении ион-радикальных пар весьма подходящим является метод импульсного электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), имеющий временное разрешение в наносекундном диапазоне. С помощью методов импульсного ЭПР можно определить расстояние между неспаренными электронами в различный момент времени после фотовозбуждения в пределах нескольких нанометров, а также времена жизни ион-радикальных пар и их квантовый выход.

Из полученных экспериментальных данных можно будет делать выводы о том, какие механизмы возникновения и рекомбинации состояний с разделённым зарядом имеют место в различных материалах.

Используя результаты данной работы, можно найти системы с высоким квантовым выходом, в которых состояния с разделённым зарядом имеют большие времена жизни. Такие системы и могут стать основой солнечных батарей будущего.

Прогнозируемый результат проекта

В настоящее время стоимость полупроводниковой солнечной батареи мощностью 1 Вт составляет не менее 100 рублей, при этом 40-50% стоимости составляет изготовление чистого полупроводника. Органические полимерные фотоэлектрические преобразователи представляют огромный интерес в силу своей дешевизны и простоты изготовления. Вследствие высокого коэффициента поглощения света такими материалами поглощающий слой должен иметь толщину ~ 100 нм [2]. Если удастся создать солнечную батарею, аналогичную описанной выше [1], производящую от солнечного света 1 Вт электроэнергии с КФП = 5%, то площадь её поверхности будет ~ 20 см². Следовательно, объём фотоэлектрической среды будет $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ см³, а значит, его массу можно оценить $\sim 0,2$ мг. Согласно каталогу фирмы Aldrich, стоимость 0,1 мг политиофена – 1,8 рубля, а такая же масса фуллерена C₆₀ – 18 рублей. То есть по самым скромным подсчётам затраты на материал для полимерной батареи мощностью 1 Вт на 30 рублей меньше тех же затрат для полупроводникового аналога. В 2007 году в мире было произведено солнечных батарей общей мощностью 4 ГВт, следовательно, даже в случае освоения 1% рынка солнечных батарей экономическая выгода от введения нового производства может быть оценена в 1,2 млрд. рублей в год.

Тонкоплёночные батареи, имеющие такие потребительские преимущества, как небольшая масса и гибкость, с большой вероятностью получают распространение в будущем и станут удобным и дешёвым источником электроэнергии.

Литература

[1]. Kim J.Y., Lee K., Coates N.E. et al. Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing // Science. 2007. Vol. 317. P.222-225.

[2]. Blom P.W.M., Mihailetchi V.D., Koster L.J.A. et al. Device Physics of Polymer: Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells // Advanced Materials. 2007. Vol. 19. P.1551-1566.



РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРА СЖИГАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ТОПЛИВ ДЛЯ СЕРИЙНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ТЕПЛОГЕНЕРАТОРА ЛОКАЛЬНОГО ТЕПЛОСНАБЖЕНИЯ

Усольцев В.В.

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

Краткая аннотация

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

Введение

Исторически сложилось неравномерное распределение источников и потребителей энергии по территории нашей страны. Централизованная энергетика уже не столь эффективно решает проблему обеспечения энергией потребителей, удаленных от городов. Локальная энергетика позволяет более равномерно распределять потребление и производство энергии. Значительные преимущества локальная энергетика демонстрирует в удаленных районах, а также небольших поселениях и отдельных домохозяйствах, к которым нецелесообразно прокладывать линии энергетической инфраструктуры.

В Институте катализа СО РАН был разработан высокоэффективный способ сжигания топлив [1], основанный на применении псевдооживленного слоя катализатора. В таких установках используются микросферические катализаторы, на основе оксидов алюминия, магния и меди (ИК-12-72, ИК-12-73). Основным недостатком таких катализаторов, одновременно выполняющих функцию теплоносителя, является высокая истираемость (до 0,5 вес.% в сутки) [2]. Таким образом, раз в 150-200 дней катализатор требует полной замены, что серьезно удорожает процесс.

В последние годы в Институте катализа СО РАН был разработан новый способ проведения экзотермических процессов (окисление топлив) в псевдооживленном слое инертного теплоносителя. В этом варианте проведения процесса роль теплоносителя выполняет песок, а катализатором является неподвижный слой блоков сотовой структуры с площадью свободного сечения около 60% [3]. Однако для подобных аппаратов возникла проблема создания сотовых либо других малообъемных катализаторов, устойчивых к истиранию и обладающих достаточно высокой активностью в полном окислении топлив. Попытки приготовления катализаторов на основе пенометаллов не привели к успеху.

Характеристика проекта

При участии автора проекта запатентован способ гидротермального синтеза пористых керамометаллов (керметов) из хром-алюминиевых порошков [4]. На основе

Cr-Al керметов были проведены лабораторные испытания катализатора (активный компонент – оксид меди) и показано, что по каталитической активности этот катализатор не уступает традиционному, а по устойчивости к истиранию в реакционных условиях превосходит последний. Однако хром является слишком дорогим компонентом, поэтому для массового применения в качестве компонента носителя предлагается использовать кермет на основе более дешевого порошкообразного железа.

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

В ходе проведения научно-исследовательской работы планируется изучить закономерности формирования фазового состава, микроструктуры, прочностных и текстурных характеристик катализатора с применением современных физических методов анализа, в зависимости от условий синтеза и состава исходных смесей порошков. Также необходимо разработать оптимальную конструкцию специальной пресс-формы для синтеза блоков сотовой структуры.

Прогнозируемый результат проекта

а) Оценка стоимости катализатора

По приблизительным расчетам, основанным на текущих рыночных ценах на сырье, электроэнергию и трудовые ресурсы стоимость 1 тонны катализатора на основе кермета – 150 тыс.р. Тогда как рыночная цена 1 тонны катализатора ИКТ-12-8 около 420 тыс. р.

б) Оценка экономического эффекта от перехода на новый катализатор

Ожидается, что истираемость катализатора на основе Fe-Al кермета составит менее 0,2 % в сутки. При этом истираемость традиционного катализатора ИКТ-12-8 в 2,5 раза выше предлагаемого катализатора. Другими словами, предлагаемый катализатор не требует столь частого обновления, и способен работать без замены около 1,5 лет.

Кроме того, существует важное экологическое преимущество нового катализатора – снижение токсичных для окружающей среды выбросов при приготовлении. Оксиды азота, образующиеся при терморазложении азотнокислой меди, относятся к 3 классу, а хромовый ангидрид, используемый при синтезе традиционного катализатора, к 1 классу токсичности. В последние десятилетия хромсодержащие катализаторы были запрещены к использованию в большинстве западных стран.

в) Рынок сбыта

По данным переписи 2002 года в России количество частных сельских домохозяйств – 13,5 млн. Каждый человек в среднем потребляет в среднем 1,2 МВт в год. Таким образом, потенциальное потребление энергии – 43.8 млн. МВт в год. Более реально, рассмотреть объем ожидаемого потребления (для отдаленных негазифицированных районов проживания) как 10% от этого количества энергии - 4,4 млн. МВт. Необходимое количество теплофикационных установок мощностью 250 кВт около 17 млн.шт. Причем, каждую нужно обеспечить катализатором, в количестве приблизительно 150 кг катализатора на установку (в сумме – 2,5 млн. т катализатора).

Таким образом, очевидно, что емкость рынка огромна, даже без учета небольших предприятий, также относящихся к вероятным потребителям.

Литература

- [1]. Боресков Г.К., Левицкий Э.А. «Способ сжигания топлив», А.С.СССР №826798, 07.06.1979.
- [2]. «Промышленные катализаторы газоочистки», Н-ск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1990.
- [3]. Симонов А.Д., Языков Н.А., Ведякин П.И., Афлятунов А.С., Смолин С.В., Пармон В.Н. «Каталитический теплогенератор и способ регулирования его мощности», Патент РФ RU2232942, 15.05.2003
- [4]. Тихов С.Ф., Усольцев В.В., Павлова С.Н., Снегуренко О.И., Садыков В.А., Ломовский О.И., Голубкова Г.Н. «Носитель катализатора на металлической основе (варианты) и способ его приготовления (варианты)», Патент РФ №2281164, 10.08.2006.



РЕГИОНАЛЬНЫЙ МОЛОДЕЖНЫЙ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ФОРУМ
СибХИТ-2008

СЛА: ТВЕРДЫЕ КИСЛОРОДПРОВОДЯЩИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ ЛАНТАНА СО СТРУКТУРОЙ АПАТИТА

Харламова Т.С.

Институт катализа им. Г.К. Борескова

Краткая аннотация

Проект посвящен разработке технологии среднетемпературных твердооксидных топливных элементов на основе допированных силикатов лантана со структурой апатита, полученных с использованием механохимической активации как перспективного метода низкотемпературного синтеза подобных систем. Будут установлены основные закономерности механохимического синтеза силикатов лантана, а также изучены свойства получаемых на их основе порошковых материалов и плотной керамики. Полученные методом механохимической активации керамические порошки СЛА и композитные материалы на их основе будут использованы для сборки ТОТЭ.

Введение

Силикаты лантана со структурой апатита (СЛА) относятся к большому классу неорганических изоструктурных соединений природного и синтетического происхождения. Несмотря на длительную историю исследований соединений данного структурного типа, родоначальником которого является фторапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, интерес к ним не ослабевает в силу многообразия их элементного состава, структурных особенностей и свойств. Недавно *Nakayama* с соавторами обнаружили, что силикаты редкоземельных элементов, в частности лантана, со структурой апатита обладают высокой кислородной ионной проводимостью, превышающей проводимость оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ), в области средних температур [1-3].

Дальнейшие исследования показали, что устойчивость структуры апатита к замещениям в широком диапазоне составов и элементов позволяет модифицировать транспортные свойства электролитов на основе силикатов, а миграция ионов кислорода в них, в отличие от оксидов со структурами флюорита и перовскита, связана не с

наличием кислородных вакансий, а с присутствием межузельного кислорода [4-7]. Все это делает силикаты со структурой апатита перспективными кислородпроводящими твердыми электролитами нового типа, рассматриваемыми наряду с оксидом церия, допированным оксидом гадолиния (GDC), оксидом висмута и перовскитами различного состава как альтернатива YSZ для создания керамических мембранных реакторов, в частности, твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), работающих при температурах ниже 800°C [7-9].

Создание технологии среднетемпературных мембранных реакторов на основе СЛА требует развития простых и недорогих методов синтеза допированных систем, позволяющих, в отличие от традиционного метода твердофазного синтеза, регулировать структурные характеристики и обеспечивать фазовую и композиционную наноскопическую однородность получаемых керамических порошков [10]. В настоящее время в литературе имеются данные по синтезу недопированных силикатов редкоземельных элементов со структурой апатита методами золь-гель синтеза и механохимической активации, позволяющими получать высокодисперсные порошки силикатов в мягких условиях и снизить температуру получения газоплотной керамики на ~200°C [11-13]. Однако, данные по синтезу этими методами допированных систем, представляющих наибольший интерес с точки зрения транспортных свойств, в литературе практически отсутствуют. Представленный проект посвящен разработке технологии среднетемпературных ТОТЭ на основе допированных силикатов лантана со структурой апатита, полученных методом механохимической активации.

Характеристика проекта

В рамках начальной стадии реализации проекта метод механохимической активации был впервые успешно использован для синтеза нанокристаллических допированных СЛА. Получены две серии образцов различного состава, допированных Al и Fe. Для механохимической активации исходных смесей La_2O_3 , SiO_2 и соединения допирующего элемента использовали высоконапряженную планетарную мельницу АГО-2 с охлаждаемыми водой барабанами. Исследования кинетики механохимической активации, а также фазового состава и структурных особенностей полученных систем после активации и прокаленных при различных температурах проводили, используя комплекс физико-химических методов: РФА, ИК-спектроскопии, спектроскопии ^{29}Si и ^{27}Al ВМУ ЯМР для твердых тел, ПЭМ с элементным анализом и ЭСДО.

Изучено влияние природы исходных веществ Fe и Al на формирование фазы допированных СЛА на стадии механохимической активации. Показано, что результат механохимического воздействия существенно зависит от природы используемых предшественников. Найдены предшественники, позволяющие получать допированные апатиты при комнатной температуре в процессе механохимической активации, и выявлены возможные механизмы формирования фазы апатита в условиях проведения активации.

Полученные результаты по исследованию кинетики механохимической активации позволили предположить, что в условиях проведения активации для недопированных систем реализуется кластерно-топотаксический механизм образования силиката со структурой апатита, включающий протекание кислотно-основных реакций и приводящий к быстрому образованию желаемого продукта. В случае допированных систем, в зависимости от природы предшественника допирующего элемента, образование фазы апатита может проходить по кластерно-топотаксическому или диссоциативному механизмам. Так, быстрое образование фазы допированного силиката лантана по кластерно-топотаксическому механизму наблюдается в случае использования в качестве предшественников $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/\text{SiO}_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{SiO}_2$, приводящих к образованию аморфного алюмо- или железо-силиката в первичных актах

механохимической активации [14]. Однако, использование, например, $\text{Fe}(\text{HCOO})_3$ приводит к образованию допированного апатита по диссоциативному механизму через аморфное состояние системы в целом, что требует несколько более длительной механохимической обработки.

Структура полученных силикатов лантана была подробно исследована методами РФА, ИК-спектроскопии, спектроскопии ^{29}Si и ^{27}Al ВМУ ЯМР и ПЭМ. Показано, что Al и Fe, подобно Si, находится в структуре апатита в тетраэдрическом окружении. При этом, несмотря на большую гибкость структуры апатита, позволяющую проводить допирование в широком диапазоне составов и элементов, дефекты решетки – вакансии в катионной подрешетке и/или сверхстехиометрический кислород – оказывают сильное влияние на локальную структуру, в частности, кремния. Кроме того, в зависимости от стехиометрии образца, возможно образование некоторого количества LaAlO_3 в случае допированных Al систем или LaFeO_3 в случае образцов, допированных Fe [14], что, по-видимому, обусловлено термодинамическим пределом образования твердого раствора со структурой апатита в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Полученные порошки на основе СЛА позволяют получать газоплотную керамику при температурах ниже 1500°C при относительно непродолжительном прокаливании (2-5 ч). Кроме того, показано, что использование нанокристаллических порошков на основе СЛА, полученных механохимической активацией, способствует их макро и микро-однородности и формированию подходящей микроструктуры керамики на их основе. Для прокаленных образцов в виде порошков (1200°C) и газоплотной керамики ($1350\text{-}1450^\circ\text{C}$) были исследованы транспортные свойства методами изотопного обмена кислорода и спектроскопии импеданса. Полученные результаты согласуются с литературными данными и показывают, что допирование приводит к повышению кислородной ионной проводимости силикатов лантана [15]. При этом небольшая примесь LaAlO_3 или LaFeO_3 , по-видимому, не оказывает существенного влияния на транспортные свойства систем. Однако, увеличение количества LaFeO_3 до 50 масс.% приводит к смешанной электронной и ионной проводимости систем [16].

На основе полученных результатов выявлены особенности формирования кремниевых апатитов при механохимической активации и разработана методика механохимического синтеза допированных СЛА, а также выбраны наиболее перспективные с точки зрения транспортных свойств системы, допированные Fe и Al.

Прогнозируемый результат проекта

В рамках проекта планируется:

Разработка основ низкотемпературного синтеза допированных силикатов лантана со структурой апатита методом механохимической активации и коммерциализация метода.

Метод механохимической активации позволяет синтезировать недопированные и допированные силикаты лантана со структурой апатита уже при комнатной температуре. При этом использование высоконапряженных мельниц позволяет существенно снизить время активации по сравнению с описанными в литературе результатами механохимического синтеза недопированных силикатов с использованием планетарной мельницы Retsch PM400 [12, 13]. Так, по сравнению с 6-9 часами для активации 15 г смеси, при использовании АГО-2 для синтеза недопированного силиката лантана при том же массовом соотношении шаров и смеси требуется ~35 мин активации. Использование более мощных мельниц типа АПФ позволяет еще больше повысить производительность синтеза – до 100 г активируемой смеси за 12 мин.

Изучить зависимость свойств получаемых систем от типа допирующего элемента, фазового состава и дефектов кристаллической решетки апатита на примере силикатов

лантана, допированных Sr, Ba, Al и Fe, что позволит проводить синтез систем с заданными свойствами.

Полученные методом механохимической активации керамические порошки СЛА и композитные материалы на их основе будут использованы для сборки нового поколения ТОТЭ. В частности, $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{AlO}_{26.5}$, $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{FeO}_{26.5}$ и $\text{La}_9\text{SrSi}_6\text{O}_{26.5}$, рассматриваемые в качестве базовых составов, будут использованы для получения непористых слоев электролита и пористых анодных и катодных слоев.

По сравнению с керамическими порошками, полученными по твердофазному методу, использование синтезированных методом механохимической активацией нанокристаллических порошков на основе допированных СЛА позволяет существенно улучшить свойства получаемой на их основе керамики в результате формирования подходящей микроструктуры и хорошей однородности систем. Достаточно высокая дисперсность порошков делает возможным использование различных методов их нанесения в качестве тонких слоев на различные подложки [10]. Кроме того, снижение температуры получения газоплотной керамики имеет большое значение с точки зрения сборки устройств на основе керамических мембран, так как уменьшает вероятность образования новых нежелательных фаз на границах компонентов из разных материалов в случае возможного их образования, а также снижают общие затраты на изготовление устройств.

Оценка функциональных свойств полученных керамических материалов в модельных и реальных условиях: исследование каталитической активности и электрических характеристик материалов электродов, а также электрохимическое тестирование топливной ячейки. Получение коммерческого варианта продукта ТОТЭ на основе СЛА.

Литература

- [1]. Nakayama S., Aono H., Sadaoka Y. *Chem. Lett.* 1995, 6, 431-432.
- [2]. Nakayama S., Kageyama T., Aono H., Sadaoka Y. *J. Mater. Chem.* 1995, 5, 1801-1805.
- [3]. Nakayama S., Sakamoto M. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1998, 18, 1413-1418.
- [4]. Kendrick E., Islam M.S., Slater P.R. *J. Mater. Chem.* 2007, 17, 3104-3111.
- [5]. Shaula A.L., Khartona V.V., Marques F.M.B. *J. Solid State Chem.* 2005, 178, 2050-2061.
- [6]. McFarlane J., Barth S., Swaffer M., et al. *Ionics* 2002, 8, 149.
- [7]. Marques F.M.B., Kharton V.V., Naumovich E.N., et al. *Solid State Ionics* 2006, 177, 1697-1703.
- [8]. Gover R.K.B., Slater P.R. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A*, 2003, 99, 477-504.
- [9]. Sansom J.E.H., Slater P.R. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A*, 2005, 101, 489-512.
- [10]. *Ceramics Science and Technology. Vol. 1: Structures.* WILEY-VCH, Weinheim, 2008, 3-38.
- [11]. Celerier S., Laberty C., Ansart F., et al. *Ceramics International* 2006, 32, 271-276.
- [12]. Rodriguez-Reyna E., Fuentes A.F., Maczka M., et al. *J. Solid State Chem.* 2006, 179, 522-531.
- [13]. Fuentes A.F., Martinez-Gonzalez L.G., Moreno K.J., et al. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2007, 972, 0972-AA09-05.
- [14]. T. Kharlamova, S. Pavlova, V. Sadykov, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.* 6, 939-947 (2008).
- [15]. Kharlamova T., Pavlova S., Sadykov V., et al. *Solid State Ionics* 2008, doi: 10.1016/j.ssi.2008.01.028.
- [16]. Kharlamova T., Pavlova S., Sadykov V., et al. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1056E, 2008, 1056-HH03-64.



РАЗРАБОТКА ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ ПРОГНОЗИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПЕНТАН-ГЕКСАНОВОЙ ФРАКЦИИ

Чеканцев Н.В.

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

Краткая аннотация

Предложена методика разработки математической модели процесса изомеризации пентан-гексановой фракции, отличающейся чувствительностью к химическому составу перерабатываемого сырья и специфике промышленной технологии, а также типу загруженного катализатора, позволяющей прогнозировать и оптимизировать процесс.

Введение

В настоящее время во многих отраслях науки и техники используются новые информационные технологии, базирующиеся на методе математического моделирования. Данные технологии позволяют осуществить компьютеризацию производства, что дает преимущество в принятии важных решений, причем для этого не требуются специальные знания в области математики и программирования. Также данные технологии могут служить базой для создания различных обучающих программ и тренажеров для повышения опыта инженеров-технологов без существенных материальных вложений и потерь, так как нет необходимости проводить обучение на реально действующем объекте [1].

Характеристика проекта

Изомеризация - является сложным многокомпонентным каталитическим процессом, на протекание и результат которого влияют множество факторов. В отечественной нефтеперерабатывающей промышленности широкое распространение он получил сравнительно недавно в связи с переходом на более жесткие нормы автомобильного топлива (ЕВРО-3). Патентный поиск показал, что созданные до настоящего времени российскими и зарубежными фирмами пакеты прикладных программ моделирования процессов химической технологии не позволяют решать задачи оптимизации и прогнозирования нестационарных процессов. Кроме того, они могут быть использованы только для решения инжиниринговых задач при проектировании новых объектов, а на стадии эксплуатации действующих производств неэффективны.

Разработанные нами математические модели и созданная на их основе технологическая моделирующая система (ТМС) процесса изомеризации пентан-гексановой фракции может быть использована для прогнозирования и оптимизации технологических режимов промышленной установки, для анализа различных катализаторов изомеризации, для оценки длительности рабочего цикла катализаторов изомеризации, а также для прогнозирования и уточнения материального баланса реакторного блока. Разработанная система может быть применена в качестве компьютерного тренажера для обучения инженерно-технического персонала нефтеперерабатывающего завода при управлении производством. Это позволит существенно повысить уровень квалификации персонала (приобретение опыта и навыков поведения в аварийных ситуациях, глубокого понимания причинно-следственных связей в объекте, быстрой реакции на неполадки, увеличения уверенности в правильности принятия решения в задачах оптимизации и прогнозирования производства).

Прогнозируемый результат проекта

В настоящее время большинство российских НПЗ пытается адекватно отреагировать на требования повышения качества вырабатываемых автомобильных бензинов с целью их соответствия требованиям нормам Европейского Экономического сообщества (ЕЭС).

Безусловно, главным условием перевода производства автобензинов на сорта с пониженным содержанием ароматических и требуемым фракционным составом является организация производства высокооктановых неароматических компонентов. Среди всего существующего набора продуктов — алкилаты, олигомеризаты, индивидуальные углеводороды, изомеризаты — последние наиболее привлекательны благодаря их относительно низкой себестоимости и доступности сырья [2].

Проведение процесса в области близкой к оптимальной увеличит срок службы катализатора, так же данная технология позволит повысить опыт инженеров-технологов без существенных материальных вложений и потерь, так как нет необходимости проводить обучение на реально действующем объекте.

Литература

[1]. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Технологические компьютерные системы – новый этап в развитии методов управления процессами переработки углеводородного сырья // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2005. — № 9. — С. 40–43.

[2]. Даминев Р. Р., Бикбулатов И. Х., Бахонина Е. И., Кусакин И. А., Шулаев Н.С. Изомеризация бутенов по действием микроволнового излучения // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2005. - № 7. – с. 29-31.



РЕГИОНАЛЬНЫЙ МОЛОДЕЖНЫЙ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ФОРУМ
СибХИТ-2008

РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ УЧЕТА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Юрьев Е.М.

Томский политехнический университет

Химико-технологический факультет

Кафедра химической технологии топлива

634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

Краткая аннотация

Целью проекта является разработка системы контроля катализаторов гидрирования на основе учета реакционной способности углеводородов. Эта система будет представлять собой моделирующую программу, основанную на разработанном алгоритме определения состояния катализатора и адаптированную к условиям работы с общезаводской базой данных.

Введение

Математическое моделирование процессов нефтепереработки и нефтехимии является одним из приоритетных научных направлений в России и за рубежом, так как повышение эффективности работы действующего оборудования без существенных материальных и временных затрат, а также проектирования новых установок стало возможным с разработкой технологических моделирующих систем процессов

нефтепереработки и нефтехимии. Особенно актуально данное направление является для предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической отраслей Российской Федерации.

Линейные алкилбензолы (ЛАБ) являются ценным сырьем при производстве синтетических моющих средств (СМС). Биологическая разлагаемость и моющая способность конечного продукта сильно зависят от условий получения ЛАБ и состава используемого сырья. Технологией производства ЛАБ предусмотрена стадия гидрирования побочных продуктов на никелевом катализаторе, от эффективности этой стадии в основном зависит качество выпускаемой продукции, т.е. ее биологическая разлагаемость. Повысить эффективность работы реактора гидрирования можно путем определения оптимальных технологических режимов его эксплуатации (температуры, расхода водорода), а также условий оптимального селективного отравления серосодержащими соединениями.

Характеристика проекта

На кафедре химической технологии топлива Томского политехнического университета была разработана технологическая моделирующая система (ТМС) процессов дегидрирования *n*-парафинов C_{10} - C_{13} с учетом закоксовывания Pt-катализатора; гидрирования диолефинов и алкилирования бензола *n*-моноолефинами, которая позволяет оперативно выполнять мониторинг работы промышленных установок по получению ЛАБ.

В основе моделирующей системы лежат математические модели упомянутых процессов, которые построены на основе физико-химических закономерностей протекания с учетом термодинамических и кинетических особенностей реакций и гидродинамических характеристик режимов работы аппаратов.

Система используется в ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» для прогнозирования технологических режимов промышленной установки по получению *n*-моноолефинов. Имеются свидетельства о регистрации программы для ЭВМ.

Одним из важных процессов технологической линии является гидрирование диолефинов, которое призвано увеличить выход целевых продуктов, моноолефинов, и снизить содержание побочных продуктов, основными из которых являются диолефины. Этот процесс проводится при искусственном осернении катализатора, призванном повысить селективность в отношениях между конкурирующими реакциями гидрирования диолефинов и олефинов. Нестабильное ведение процесса, в частности, необоснованно заниженный или завышенный расход серосодержащих соединений в реактор, а также его постоянное колебание, приводят к ухудшению свойств катализатора; увеличению выхода побочных продуктов; ухудшению качества товарных продуктов (как целевого, так и побочного). При анализе экспериментальных данных стало очевидно, что при этом теряется до 6,0 % олефинов от потенциального выхода, к концу цикла побочные продукты полиалкилбензолы становятся некондиционными, а селективность катализатора может падать до отрицательных значений. Поэтому одним из дальнейших этапов совершенствования технологической моделирующей системы является создание системы расчета оптимального расхода серы в реактор в зависимости от технологических параметров, состава сырья и текущего состояния катализатора.

Исследования показали, что содержание серы на поверхности катализатора, в первую очередь, определяется равновесием реакции $Ni + H_2S \rightarrow NiS + H_2$.

Также в ходе работы было установлено, что при расходе сераорганических соединений на катализатор гидрирования одновременная подача воды в реактор крайне нежелательна, т.к. приводит к дезактивации никельсодержащего контакта за счет образования оксида никеля. По выданным нами рекомендациям на заводе, в настоящее

время, введен анализ по определению влажности в технологическом потоке сырья реактора гидрирования.

Сравнение показателей работы установки за период с 14.09.2007 по 15.02.2008 с расчетами, проведенными на моделирующей программе, показало, что оптимальный расход серы составляет 2,5 ppm (расход серы на установке составлял 0–1,55 ppm). Экономический эффект от использования оптимального режима в рассматриваемый период был оценен в таблице 1.

Таблица 1. Оценка экономического эффекта от использования оптимального режима осернения

Дата	Данные с установки		Моделирующий расчет (оптимальный режим)		Повышение дохода от продажи, млн.руб/год	Относительное повышение дохода, %
	Выход ЛАБ, т/ сут	Доход от продажи ЛАБ, млн.руб/год	Выход ЛАБ, т/ сут	Доход от продажи ЛАБ, млн.руб/год		
20.09.07	181,6	2262,3	190,2	2369,9	107,6	4,8
05.10.07	188,2	2344,9	191,7	2388,6	43,7	1,9
25.10.07	183,5	2286,4	189	2354,9	68,6	3,0
10.12.07	179,9	2241,6	183,3	2283,9	42,3	1,9
25.12.07	178,2	2220,1	189,8	2364,9	144,8	6,5
10.01.08	180,7	2251,7	188,4	2347,5	95,8	4,3
30.01.08	178,1	2218,8	194,3	2421,0	202,1	9,1
15.02.08	177,2	2207,8	199,6	2487,0	279,2	12,6

Если принять среднюю рыночную цену ЛАБ в размере 35000 руб./т, то видно, что повышение выхода ЛАБ позволяет увеличить доход на 1,9–12,6 % или в абсолютном значении, 42–280 млн руб. / год дополнительного дохода, практически, без увеличения затрат на других этапах данного производства.

Таким образом, в данной работе с использованием системного подхода впервые разрабатывается математическая модель процесса превращения углеводородов на Ni-катализаторе. При этом, используются следующие особенности такого подхода:

предложена методика описания кинетики многокомпонентных каталитических процессов, основанная на объединении углеводородов с близкой реакционной способностью по числу атомов углерода в молекуле в группы псевдокомпонентов;

с использованием этой методики получена формализованная схема превращения углеводородов в процессе гидрирования высших алкадиенов на Ni-содержащем катализаторе, обеспечивающая универсальность и адекватность кинетического описания протекающих реакций при широком изменении условий и состава сырья;

выполнены моделирующие расчеты для технологии получения n-моноолефинов в условиях различных технологических режимов.

Прогнозируемый результат проекта

Результат работы будет включать в себя: разработанные кинетические модели дезактивации катализаторов с учетом отравления серосодержащими соединениями при различных режимах эксплуатации; программную реализацию и разработку технологической моделирующей системы; оценку качественных показателей процесса (срок службы катализаторов, выход целевого и побочных продуктов и др.) с

использованием разработанной ТМС; моделирование различных вариантов эксплуатации действующих установок с целью определения оптимальных условий проведения промышленного процесса и повышения экономического эффекта; стыковку разработанного программного модуля с общезаводской базой данных завода для непрерывного контроля работы установки и отслеживания неполадок при ее эксплуатации, а также расчет оптимального технологического режима эксплуатации промышленного объекта.

Критерии для рейтингового голосования при отборе участников молодежного научно-инновационного конкурса

Оргкомитет программы УМНИК понимает, что эксперты прекрасно представляют какими критериями руководствоваться при отборе участников программы. Поэтому приводимый ниже перечень является сугубо ориентировочным и иллюстрирует в качестве примера лишь один из возможных вариантов набора критериев.

1. Уровень инновационности идеи (предложения, метода, способа ...).

1.1. Идея должна быть новой, впервые сформулированной именно самим номинантом. В этом смысле все номинанты равны. Остальные просто не могут быть номинированы на участие в этой программе.

1.2. Уровень наукоемкости тем выше, чем более:

- основательны научные исследования, в результате которых она появилась;
- основательны дальнейшие научные исследования, необходимые для ее реализации.

(Идее застешки «молния» (не говоря уже о канцелярской кнопке) при всей ее революционирующей роли не предшествовали основательные научные исследования);

1.3. Техническая значимость тем выше, чем большее влияние ее реализация окажет на уровень техники. «Пионерные» идеи (изобретения)

- пенициллин, лазер, синтез алмазов - открывают новые отрасли науки и техники. Идеальная по инновационности идея неожиданна для рынка. Поэтому она им не может быть сейчас востребована, она сама формирует новую потребность и нишу рынка.

Высокий технический уровень имеют решения, например, многоотраслевого использования.

Оригинальные технические решения дают новые принципы решения известной задачи.

Есть решения, позволяющие решить проблему еще одним, дополнительно к известным, способом. Но и в этом случае, если уже известно 10 способов решения задачи, то новый способ может и не давать существенных преимуществ в решении задачи или давать их только в очень ограниченном по масштабам применения числе случаев.

А может быть и просто рацпредложение.

1.4. Масштабность использования предложения тоже может сильно различаться - от решения локальной задачи одного местного потребителя до ...

Грубый способ оценки масштабности экспертами - возможный полный объем производства продукта на основе данного предложения - 10^6 , 10^7 , 10^8 , 10^9 , 10^{10} , 10^{11} рублей "

1.5. Срок превращения идеи в конечный продукт с выходом его на рынок:

2-3 года - не в УМНИК, а в СТАРТ

10-15 лет - пока на гранты РФФИ

5-7 лет в УМНИК (новизна, рискованность идеи, объем необходимых научных исследований не позволяют уложиться в 2-3 года, но и не требуют 10-15 лет)

1.6. Идея тем актуальней, чем меньше вероятность того, что за 5-7 лет в результате научных исследований появятся и «раскрутятся» до продукта другие более эффективные пути решения задачи.

Организационная схема превращения идеи в продукт неважна - сам ли УМНИК создаст и «раскрутит» малую фирму; организует реализацию, оставаясь в университете или институте РАН; придет на «Северсталь» (условно) и организует там производство; продаст лицензию INTEL (условно) и INTEL ее реализует; другой ли путь, решает он сам.

2. Инновационность личности УМНИКА:

- лидер (харизматик);
- командный человек;
- способен оптимально сочетать научную, техническую и организационную деятельность;
- представляет, что свои права (включая права на интеллектуальную собственность) надо защищать и за них придется бороться;
- видит (и правильно) риски (и не только научные) на пути превращения его идеи в продукт;
- реально оценивает свои возможности;
- хотя бы укрупненно представляет, как он уложится в срок 5-7 лет с выводом продукта по его идее на рынок. И почему не в 2-3 года и не за 10-15 лет?;
- увлек вас своей идеей, ясно ли ее излагает;
- хочет разбогатеть на своей идее и обогатить свою команду;
- видит, чем ему «поможет» поддержка по программе и собирается оптимально использовать средства;
- видит пробелы в своем образовании, которые ему будут мешать;
- отличается самостоятельностью и творческой инициативой в проведении исследований;
- владеет экспериментальной техникой и активен в привлечении новых методов исследований;
- правильно оценивают существующий в мире уровень науки и техники в зоне использования своей идеи.

Для рекомендуемых экспертами участников программы просьба очень четко указать, за какую собственно идею (предложение) они отобраны.

НИОКР по реализации предложенного способа (метода, идеи) программа и будет поддерживать. Пример: «За предложенный способ (метод, идею) ... расширения энергетического диапазона детектора..., отличающийся...».

Совсем не обязательно, чтобы «гранта» программы (по 200 тыс. рублей два года подряд) полностью хватало на необходимый НИОКР.

УМНИК сам организует работу по привлечению необходимого финансирования. Программа оказывает ему поддержку на начальном этапе работы над его идеей.

Научное издание

**Материалы регионального молодежного научно-технического форума
«СибХИТ-2008»:
«Сибирь – Химия, Инновации, Технологии»**

Материалы опубликованы в авторской редакции

Ответственный за выпуск:

к.х.н. А.А. Ведягин

Компьютерная верстка:

к.х.н. А.А. Ведягин,

Д.Ф. Хабибулин

Материалы
Регионального научно-технического форума «СибХИТ-2008»,
Конкурс «У.М.Н.И.К.», Новосибирск, 11 - 12 сентября 2008 г

Подписано в печать 09.09.2008. Заказ № 75.

Формат 60x90/8. Усл. печ. л. 10. Тираж 50 экз.

Типография Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН