

# 2-я Всероссийская Школа-конференция молодых ученых



Функциональные  
наноматериалы  
в катализе и энергетике



## ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ



Новосибирск-2009

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск  
Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

2-я Всероссийская Школа-конференция  
молодых ученых

**«Функциональные наноматериалы  
в катализе и энергетике»**

13-18 июля, 2009 г.  
Туристическая база «Чусовая», Свердловская область

**ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ**

Новосибирск-2009

**При финансовой поддержке:**

**СОВЕТА НАУЧНОЙ МОЛОДЕЖИ СО РАН**

**ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ**

**Председатель:**

член-корр. **В.Л. Кожевников** ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург

**Сопредседатель:**

член-корр. **В.И. Бухтияров** ИК СО РАН, Новосибирск

**Е.В. Поляков** ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург

**А.В. Губарь** ИК СО РАН, Новосибирск

**А.С. Курлов** ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург

**Д.Ф. Хабибулин** ИК СО РАН, Новосибирск

**А.В. Матвеев** ИК СО РАН, Новосибирск

**Н.В. Мезенцева** ИК СО РАН, Новосибирск

**Ю.И. Бауман** ИК СО РАН, Новосибирск

**А.П. Коскин** ИК СО РАН, Новосибирск

**Т.А. Денисова** ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург

**Секретариат:**

**И.Ю. Мутас** ИК СО РАН, Новосибирск

# **ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ**

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ  
МЕМБРАННЫХ РЕАКТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА**

Кожевников В.Л.

*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург*

Конверсия природного газа с помощью мембран со смешанным типом проводимости в настоящее время рассматривается в качестве одной из наиболее перспективных альтернатив процессу парового риформинга. Однако широкому применению данного метода препятствует отсутствие соединений, которые в полной мере удовлетворяли бы ряду специфических требований. Именно, материал мембраны должен быть хорошим смешанным проводником со значительным уровнем кислородно-ионной и электронной компонент проводимости, обладать достаточно высокой термодинамической и структурной стабильностью в жестких восстановительных условиях, иметь приемлемую механическую прочность и размерную стабильность, умеренную стоимость и др. Возможным подходом к улучшению свойств таких мембран является повышение подвижности носителей заряда в оксидных материалах через влияние на процессы образования дефектов при учете особенностей кристаллической структуры. Интерес также представляет и изучение факторов, ограничивающих стабильность существенно нестехиометрических оксидов с целью расширения границ их существования. Таким образом, необходимо выполнение систематических исследований для оценки величины ионной и электронной проводимости, подвижности и концентрации носителей заряда, особенно в условиях с низкой активностью кислорода. Кроме того, необходимы измерения состава по кислороду при изменении внешних условий, без чего невозможно определение концентрации дефектов и построение корректных моделей формирования дефектной структуры материала. С целью оценки влияния допирования на структурную стабильность и транспортные свойства нами изучен ряд ферритов с применением методов измерения высокотемпературной электропроводности и термоэдс, кислородной проницаемости и кулонометрии в широком диапазоне давлений кислорода. Установлено, что некоторые допированные производные обладают благоприятным сочетанием свойств и могут быть рекомендованы для использования в качестве кислородных сепарирующих мембран. Лабораторные тесты с непрерывным временем эксплуатации около 1 года подтверждают долговременную стабильность ферритов в реальном процессе парциального окисления.

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ,  
МЕХАНИЧЕСКИХ, ТЕРМИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР**

Ивановский А.Л.

*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург*

В сообщении обсуждены возможности компьютерного материаловедения неорганических наноструктур (НС) для решения следующих задач:

- (i). моделирования новых типов неорганических НС,
- (ii). развития принципов направленного изменения их функциональных свойств и
- (iii). прогноза возможных способов синтеза новых наноматериалов.

Теоретический прогноз новых НС предполагает решение по крайней мере двух взаимосвязанных задач: (1). построение атомных моделей предлагаемых структур и (2). определение условий их стабильности, т.е. возможности синтеза. Существующие подходы в их решении иллюстрируются на примере НС (нанотрубки и фуллерены) оксидов Mg, Ti, V, Mo; дисульфидов Ti, Zr, Nb, Mo, Ta; диселенидов Nb, Ta; ортоборной ( $H_3BO_3$ ) и метаборной ( $H_3B_3O_6$ ) кислот; гексагональных борокарбонитридов ( $B_xC_yN_z$ ) переменного состава; слоистых диборидов Mg, Al, Sc, Ti, тройных сверхпроводящих силицидов  $Ca(Al-Si)_2$  и  $Sr(Ga-Si)_2$ ; графитоподобных аллотропов углерода, BN и  $B_xC_yN_z$ ; слоистого сверхпроводника  $ZrNCl$ , ряде других.

Структурные модели НС являются стартовыми для дальнейших теоретических исследований в области компьютерного материаловедения неорганических НС, возможности применения которых в различных приложениях определяются комбинацией функциональных свойств этих наноматериалов, к важнейшим из которых относятся электронные, электромагнитные, механические и термические параметры. Наибольшие успехи компьютерное материаловедение достигло в моделировании электронных свойств НС, которое проводится в рамках современных зонных или фрагментарных (кластерных) схем решения уравнения Шредингера. Подобные исследования позволяют детально описать электронную структуру НС (ширины, состав энергетических зон, величину запрещенной щели и т.д.), изучить их зависимость от химического состава, морфологии, атомной конфигурации, диаметра трубок (или фуллеренов), и числа молекулярных слоев, составляющих стенки трубки (оболочки фуллереноподобных молекул).

## ПЛ-2

Кроме того, использование вычислительных методов квантовой теории позволяет изучать и прогнозировать магнитные эффекты в НС, что демонстрируется на примере предсказания эффекта примесно-индуцированного магнетизма в полупроводниковых оксидных нанотрубках, допированных неметаллами. В докладе обсуждены также исследования термических свойств, и механических характеристик нанотрубок и фуллереноподобных молекул. Обращено внимание на еще одно быстро развивающееся направление – компьютерный поиск новых наноструктурированных конденсированных материалов на основе фуллереноподобных молекул и нанотрубок.

В заключение в качестве примера компьютерного прогноза возможных способов синтеза новых наноматериалов рассмотрены результаты моделирования получения новых наноматериалов: нанотрубок оксикарбидов металлов как результат карботермического восстановления нанотрубок  $\text{TiO}_2$ .

## УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ И НАНОВОЛОКНА: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ПРИМЕНЕНИЕ

Мишаков И.В., Ведягин А.А.

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

*Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск*

[\*mishakov@catalysis.ru\*](mailto:mishakov@catalysis.ru)

История развития углеродных наноматериалов (УНМ) берет свое начало с 1985 г., когда были открыта третья, после алмаза и графита, форма углерода – фуллерены, названные в честь американского архитектора Фуллера, получившего в 1954 г. патент на строительные конструкции в виде многогранных сфероидов для перекрытия больших помещений. В противоположность алмазу и графиту, структура которых представляет собой периодическую решетку атомов, третья форма кристаллического углерода (фуллерены) является молекулярной. Возросший интерес исследователей к синтезу фуллеренов привел к открытию в 1991 г. новых графитовых структур. Самыми интересными из них являлись длинные полые волокна, состоящие из графитовых слоев фуллереноподобной конструкции с диаметральными размерами от 1 до нескольких десятков нанометров, названные углеродными нанотрубками (УНТ).

Бездефектные УНТ представляют собой цилиндрические структуры из свернутых графеновых слоев, состоящих из атомов углерода, расположенных по углам сочленения шестиугольников (гексагонов). Можно выделить несколько различных форм цилиндрических УНТ в зависимости от способа свертывания графеновых плоскостей. Помимо этого, УНТ могут быть одностенными или многостенными (МУНТ). По строению МУНТ различают три типа: "русской матрешки", "рулона" и "папье-маше".

Еще одной структурной разновидностью УНМ являются углеродные нановолокна (УНВ), к которым принято относить нитевидные наноразмерные углеродные частицы, не имеющие ярко выраженной цилиндрической ориентации графеновых слоев, а также внутренней полости.

В основе синтеза УНМ лежат три способа: дуговой; лазерной абляции; пиролиз углеводородов. Структуру, морфологию и свойства пиролитических УНМ определяют такие параметры как состав газовой смеси, природа каталитических систем, температура и давление, продолжительность процесса, условия осуществления фазовых превращений, определяемых конструкцией реактора. Для получения УНМ

## ПЛ-3

данным способом наиболее часто используют диспропорционирование монооксида углерода, разложение метана, бутана, этилена, пропилена, ацетилен.

В последние годы в России наметился значительный рост интереса к углеродным наноматериалам с точки зрения их использования для практических целей. Можно сказать, что российский рынок таких материалов пока только начинает формироваться, в то время как за рубежом УНТ и УНВ производят уже более 10 лет в полупромышленных масштабах для разнообразных областей применения. В качестве наиболее интересных и перспективных можно выделить такие направления как наполнители для полимеров и эластомеров, композитные материалы для автомобильной, авиационной и аэрокосмической промышленности, материал-аккумулятор для хранения водорода, композиционные материалы с радиопоглощающими свойствами, материалы для суперконденсаторов и электродов в литиевых батареях, газораспределительные слои в топливных элементах, адсорбенты и фильтры.

УНТ и УНВ являются необычайно прочными структурами. Модуль упругости бездефектных УНТ на порядок превышает таковой для высоколегированных сталей. Для УНВ высокие значения модуля упругости наблюдаются в том случае, когда гексагональная сетка графита направлена вдоль продольной оси нановолокна. Необычайно высокие механические свойства обеспечивают прекрасную возможность создания композиционных материалов на основе полимеров, каучуков и даже металлов. Наиболее разнообразно представлена область применения УНВ и УНТ для создания композитов на основе промышленных полимерных материалов: электропроводных композитов, композитов для защиты от электромагнитных излучений, ударопрочных композитов, заменителей графита в токосъемниках и щетках электродвигателей, фильтров для агрессивных сред и ограничителей лазерного излучения.

## ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И СТМ-МИКРОСКОПИЯ КАК МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Кузнецов М.В.

*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург*

В докладе обсуждаются основы современных методов анализа поверхности и перспективы их использования для решения фундаментальных и прикладных задач химии (в том числе гетерогенного катализа), металлургии, вопросов нанотехнологий. Основное внимание уделено методам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), Оже-спектроскопии (ЭОС), сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и относительно новой методики – рентгеновской фотоэлектронной дифракции (РФД). В совокупности перечисленные методы дают информацию о химическом составе, валентности элементов, расположению атомов и электронной структуре поверхностных слоев твердотельных материалов. Спектральные и микроскопические методы анализа поверхности интересны для широкого круга фундаментальных задач *surface science*, в докладе обсуждаются результаты оригинальных исследований взаимодействия реактивных газов с поверхностями *d*-металлов, сопровождающихся формированием низкоразмерных поверхностных структур нитридов, карбидов и оксидов. Возможности СТМ с атомарным разрешением демонстрируются на примере упорядоченных структур NbO/Nb(110) и диселенида титана TiSe<sub>2</sub>. В качестве примеров использования методов поверхностного анализа для практических задач рассмотрены технологии создания композиционных покрытий, методики размерной электрохимической обработки и модификации поверхности металлов и сплавов высокоэнергетичными ионными пучками, синтез и исследование наноматериалов на основе интеркалатов V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O для задач катализа, сенсорики и источников тока.

Исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ 08-03-00043

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭВОЛЮЦИИ СВОЙСТВ КАТАЛИЗАТОРА ПРИ ЕГО ПРИГОТОВЛЕНИИ И ИСПОЛЬЗОВАНИИ

Мелихов И.В.

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

[melikhov@radio.chem.msu.ru](mailto:melikhov@radio.chem.msu.ru)

При получении, хранении и использовании катализатора свойства его частиц  $\bar{X}$  непрерывно изменяются вследствие стремления катализатора к термодинамическому равновесию. На стадии получения это происходит вследствие зарождения роста и агрегирования частиц, а на стадиях хранения и использования – из-за химической деградаци и эрозии. Судя по опытным данным, типичную частицу катализатора можно представить как пористое тело, внутренняя и внешняя поверхность которого является совокупностью участков, на каждом из которых продукт каталитической реакции образуется с собственной удельной интенсивностью  $\omega_i$ . Тогда состояние каждой частицы может быть охарактеризовано параметрами  $\bar{X} = \{S, q_1 \dots q_p\}$ , а состояние катализатора – функцией распределения частиц по свойствам

$$\varphi(\bar{X}, t) = \varphi(S, t) f(q_1) \dots f(q_p),$$

где  $\varphi(S, t)$  – функция распределения частиц по площади  $S$  их поверхности,  $f(q_i)$  – вероятность появления частицы с площадью  $S$ , у которой доля поверхности, приходящейся на  $i$  участок, равна  $q_i$ .

При этом интенсивность  $J$  каталитического процесса может быть охарактеризована соотношением

$$J = \sum_i \int_{\bar{X}} S q_i \omega_i \varphi(\bar{X}, t) d\bar{X} \quad (1)$$

Из соотношения (1) следует, что для создания катализатора с заданной активностью  $J$  необходимо, чтобы на стадии его получения была обеспечена заданная функция  $\varphi(\bar{X}, t)$ .

При этом условия получения  $\bar{Y}$  должны обеспечить такие значения  $S$  и  $q_i$ , чтобы на поверхности катализатора преобладали участки с оптимальной интенсивностью  $\omega_i$ . В настоящее время на основе информации о функциях  $S(\bar{Y})$ ,  $q_i(\bar{Y})$  и  $f(q_i)$  установлен ряд закономерностей частного характера, определяющих оптимальные условия получения катализатора.

На поверхности частиц катализатора должны отсутствовать участки, способные изменять свои свойства при хранении и использовании катализатора, так что важной является информация о скоростях

$$\frac{d\omega_i}{dt} = F_\omega(\vec{Y}) \quad \text{и} \quad \frac{dq_i}{dt} = F_q(\vec{Y}),$$

где  $\vec{Y}$  – совокупность условий длительного хранения и использования катализатора.

Сейчас данные о частотах  $\omega_i$  для кристаллов, участками которых являются группы атомов вблизи вершин, ребер, ступеней роста, а также наночастицы на плоских гранях, интенсивно накапливают в связи с изучением молекулярных механизмов каталитических реакций. Однако обобщений пока не удалось сделать, не считая доказательств того, что интенсивность  $\omega_i$  зависит от соотношения геометрических и электронных параметров молекул каждого участка и молекул реагентов.

Данные о функциях  $\varphi(S, t)$  и  $f(q_i, t)$  получают в рамках изучения кинетики фазообразования. При этом удалось показать, что при выделении веществ из пересыщенных растворов и паров функция  $\varphi(S, t)$  часто изменяется со скоростью

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial S} \left[ G\varphi + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial S} (D\varphi) \right] + v\varphi, \quad (2)$$

где  $G = \beta a_- - \alpha a_+$ ,  $D = \beta a_-^2 + \alpha a_+^2$ ,  $\alpha$  и  $\beta$  – частоты актов присоединения и отрыва молекул от частицы,  $a_\pm$  – модули скачков  $S$  при единичном акте,  $v$  – вероятность ухода частицы в агрегаты в единицу времени процесса.

Соотношение (2), отражающее условие баланса числа частиц, можно рассматривать как основное кинетическое уравнение для фазы, которая обменивается веществом со средой. И нет оснований считать, что оно не применимо на стадиях хранения и использования катализатора, если на этих стадиях заметно растворение или эрозия частиц. На каждой стадии функции  $\alpha = \alpha(\vec{X}, \vec{Y})$ ,  $\beta = \beta(\vec{X}, \vec{Y})$  и  $v = v(\varphi, \vec{Y})$  имеют собственный вид. В общем случае они неизвестны. Однако, некоторые их особенности выявлены применительно к выбору условий катализатора с распределением  $\varphi(\vec{X}, t)$ , которое обеспечило бы заданную его активность. В частности установлено, что  $\alpha$  и  $\beta$  таковы, что удельная поверхность  $S_{уд}$  выделяющейся фазы изменяется во времени трехстадийно. На первой стадии  $S_{уд}$  растет, на второй – быстро уменьшается, а на третьей – медленно снижается. При этом, если прервать процесс в конце первой и второй стадии, то можно получить частицы с резко различающимся набором значений  $q_i$ . Имеются и другие возможности «эволюционного» модифицирования катализаторов.

**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ДИЗАЙНА НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ  
СРЕДНТЕМПЕРАТУРНЫХ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ  
ЭЛЕМЕНТОВ И СТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
ПРЕВРАЩЕНИЯ БИОТОПЛИВА В СИНТЕЗ-ГАЗ И ВОДОРОД**

Садыков В.А.

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

*[sadykov@catalysis.ru](mailto:sadykov@catalysis.ru)*

Контролируемый дизайн нанокomпозитных материалов со смешанной ионной-электронной проводимостью и подвижностью кислорода, отличающихся высокой эффективностью и стабильностью их функциональных характеристик в рабочих условиях, является одной из наиболее важных задач при разработке новых катодных и анодных материалов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов, кислородпроводящих мембран и катализаторов превращения биотоплива в синтез-газ и водород. Специфика функциональных характеристик нанокomпозитных материалов в значительной мере определяется межфазными/нанодоменными границами, которые могут служить каналами быстрого транспорта кислорода и обеспечивать возникновение на поверхности специфических центров активации реагентов и стабилизации/трансформации промежуточных веществ. Химический состав и локальная структура таких границ, контролирующие их свойства, определяются как природой сосуществующих фаз, так и степенью их взаимодействия (эпитаксия, перераспределение компонентов между фазами), зависящей от размеров нанодоменов, их разупорядочения и метода приготовления как составляющих фаз, так и нанокomпозита, включая спекание.

В данной лекции обобщены результаты многолетних систематических исследований по дизайну нанокomпозитных материалов на основе материалов с преимущественно электронной проводимостью – сложных перовскитов и твердых кислородпроводящих электролитов со структурами типа флюорита (допированные диоксиды циркония, церия) или апатита (допированные Fe, Al или Sr силикаты лантана). Катодные материалы обычно представляли собой бинарные композиции перовскит + электролит с варьируемым соотношением фаз. В качестве анодных материалов и активных компонентов катализаторов, способных эффективно работать в режимах паровой конверсии природного газа и биотоплив, в основном использовались комбинации твердых электролитов с никелем, промотированные добавками церийсодержащих

сложных оксидов со структурами флюорита или перовскита и небольшими количествами металлов (Pt, Pd, Ru, Cu).

В лекции будут рассмотрены следующие основные тенденции и закономерности дизайна данных типов нанокompозитных материалов:

1. Влияние состава и метода приготовления нанокompозитов на размеры доменов/кластеров отдельных фаз и однородность их пространственного распределения по мере спекания.
2. Эффекты взаимодействия между доменами разных фаз на состав/структуру межфазных/нанодоменных границ (стыковка решеток, гетероэпитаксия, перераспределение элементов между доменами, образование поверхностных слоев измененного состава и структуры; декорирование частиц одной фазы фрагментами другой);
3. Влияние протяженности и состава доменных/межфазных границ на транспортные свойства (электропроводность, подвижность кислорода), эффективность активации реагентов/трансформации интермедиатов и каталитические свойства;
4. Взаимосвязь изменение микроструктуры и функциональных характеристик нанокompозитных материалов в рабочих условиях (проблема деградации).

Для приготовления нанокристаллических сложных оксидов использовалась механохимическая активация смеси твердых реагентов, а также метод полимеризованных сложноэфирных предшественников. Нанокompозиты были синтезированы путем комбинирования нанокристаллических фаз с солевыми и/или полимерными предшественниками других компонентов композитов, в том числе с использованием роботизированной установки для высокопроизводительного синтеза образцов, а также мощного ультразвукового диспергирования смеси нанокристаллических оксидов в воде или органических растворителях (ацетон, изопропиловый спирт) с добавлением различных ПАВ. Спекание композитных материалов после компактирования или нанесения в виде слоев на различные подложки (электролиты, блочные носители катализаторов) производилось при температурах до 1400 °С в разных средах.

Генезис реальной структуры нанокompозитов был детально изучен с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения с элементным анализом, РФА, EXAFS. Поверхностные свойства были изучены с помощью РФЭС, транспортные характеристики – с помощью измерения проводимости, изотопного гетерообмена кислорода и его термопрограммированной десорбции. Каталитические

## ПЛ-6

свойства анодных материалов и активных компонентов катализаторов были изучены в реакциях паровой и углекислотной конверсии природного газа и биотоплив, реакционная способность кислорода была оценена с помощью термопрограммированного восстановления  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$ . Термопрограммированное реокисление кислородом,  $\text{CO}_2$  или  $\text{H}_2\text{O}$  восстановленных или доведенных до стационарного состояния в реакциях паровой конверсии образцов было использовано для оценки реакционной способности центров поверхности в активации окислителей и определения содержания и реакционной способности углеродистых отложений.

Будут приведены примеры успешного использования оптимизированных процедур и составов нанокompозитных материалов для приготовления высокоэффективных функционально структурированных катодов среднетемпературных топливных элементов, анодных материалов и блочных катализаторов процессов трансформации биотоплив в синтез-газ и водород.

Данная программа исследований поддерживалась рядом международных проектов (INTAS, ISTC 2529 и 3234, NATO SFP 980878, MATSILC и SOFC 600 6 Рамочной Программы ЕС, проектом РФФИ-НЦНИЛ\_а 09-03-93112) и российских проектов (интеграционные проекты СО РАН 95 и 57, проект Президиума РАН 57).

## КАТАЛИЗАТОРЫ И ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ БЕНЗИНОВЫХ ТОПЛИВ

Лавренов А.В.

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

[lavr@ihcp1.oscsbras.ru](mailto:lavr@ihcp1.oscsbras.ru)

Современный уровень требований к качеству моторных топлив определяется не столько необходимостью обеспечения их основных эксплуатационных характеристик, сколько экологической безопасностью работы транспортных двигателей. Традиционным путем решения проблемы получения высокооктановых экологически чистых бензинов с пониженным содержанием ароматических углеводородов, прежде всего бензола, является вовлечение в их состав наряду с бензинами каталитического крекинга и МТБЭ также продуктов процессов алкилирования изобутана алкенами и изомеризации алканов  $C_5$ - $C_6$ . В последние годы к алкилированию и изомеризации добавились также процессы олигомеризации-гидрирования (гидроолигомеризации) алкенов и гидроизомеризации легких фракций бензинов риформинга. Общей чертой всех этих технологий является получение не вызывающих экологических проблем углеводородов насыщенной природы – алканов и циклоалканов, также имеющих высокие октановые характеристики. Кроме того, все они связаны с необходимостью присутствия водорода в реакционной среде и таким образом базируются на использовании бифункциональных катализаторов, сочетающих в себе гидрогенизационные и кислотные функции. Последние реализуются за счет использования таких компонентов как цеолиты или анион-модифицированные оксиды металлов. Функции вовлечения водорода регулируются специально вводимым в катализаторы металлическим компонентом (Pt, Pd, Ni).

Одним из исторических первых процессов получения высокооктановых компонентов бензинов является олигомеризация легких алкенов  $C_2$ - $C_4$ . В качестве катализаторов олигомеризации в основном используются кремнийфосфатные системы. Новые версии катализаторов олигомеризации базируются на использовании сульфоновых смол, аморфных алюмосиликатов, цеолитов и анион-модифицированных оксидов алюминия, циркония, титана. Особым вариантом применения олигомеризации алкенов для получения экологически чистого бензинового топлива являются технологии с дополнительным процессом гидрирования олигомерных алкенов  $C_6$ - $C_8$  и переводом их в изоалканы. Таким образом, в зависимости от вида исходного сырья и

## ПЛ-8

условий олигомеризации удается получать изоалкановые продукты с исследовательским октановым числом от 80 до 100 пунктов. Современное промышленное алкилирование принципиально не отличается от процессов, разработанных в начале 1940-х годов и основанных на использовании жидких кислот, серной и фтористоводородной. Прогресс индустриального алкилирования связывается с переходом от использования жидких кислот к применению твердых катализаторов, которые позволят получить технологические, экономические и экологические преимущества. Наиболее перспективными и близкими к промышленному внедрению являются технологии алкилирования, основанные на использовании цеолитных катализаторов и анион-модифицированных оксидов металлов. Начиная с середины 1990-х годов и по настоящее время, основные усилия в области твердокислотного алкилирования направляются на создание процессов, изначально ориентированных на эксплуатацию «короткоживущего» катализатора с организацией его работы в связанной системе реактор-регенератор и применением гидрогенизационных и экстракционных процедур восстановления активности. Максимально эффективные в отношении достигаемого уровня октановых характеристик продукта процессы изомеризации сегодня реализуются с использованием сильнокислотных систем на основе хлорированного оксида алюминия и сульфатированного оксида циркония, модифицированных платиной. Эффективным компромиссом для решения задачи по снижению общего содержания аренов и удалению бензола является создание интегрированных технологий изомеризации-риформинга. В последнем отношении наиболее известны процессы, основанные на гидроизомеризации легкой части продуктов риформинга ( $n_k-85^{\circ}\text{C}$ ), которые позволяют практически полностью превращать бензол в циклогексан и метилциклопентан, обеспечивая при этом сохранение или даже повышение октанового числа бензиновой фракции, поступающей потом на смешение с оставшейся тяжелой частью продуктов риформинга. Дополнительные возможности по каталитическому удалению бензола связаны с проведением алкилирования бензола легкими алкенами  $\text{C}_2\text{-C}_4$  с образованием более высокомолекулярных аренов или с близким по химической сущности одностадийным процессом крекинга алканов бензолсодержащей фракции с одновременным алкилированием бензола продуктами этого крекинга.

**СОВРЕМЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРООЧИСТКИ**

Климов О.В.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск**[klm@catalysis.ru](mailto:klm@catalysis.ru)*

Гидроочистка (ГО) нефтяных дистиллятов является наиболее крупнотоннажным и динамично развивающимся процессом нефтепереработки, уступая по своей мощности только первичной перегонке нефти. Суммарная годовая производительность по сырью установок ГО в России превышает 110 млн.т. В среднем в год ГО подвергается 30 млн.т. бензина – сырья риформинга, 9 млн.т. керосина, более 70 млн.т. дизельной фракции (ДФ) и более 10 млн.т. вакуумного газойля (ВГО). В настоящее время годовая потребность в катализаторах ГО – 6-8 тыс.т., при этом доля импортных катализаторов 70%. В ближайшие годы потребность в катализаторах ГО будет возрастать из-за двух основных причин:

1. К 2017 г. планируется прирост мощностей ГО более чем на 60 млн.т./год [1].
2. Вступают в действие новые требования, жестко регламентирующие содержание серы и ароматических соединений в моторных топливах. Это приведет к ужесточению режимов ГО и повышенному расходу катализаторов [2].

Таким образом, через 10 лет годовая потребность в катализаторах ГО в России будет близка к 20 тыс.т. Подавляющее большинство производящихся в настоящее время катализаторов ГО по химическому составу укладывается в достаточно узкие рамки: оксид  $\text{Co(Ni)}$  – 2,5-5,5%;  $\text{MoO}_3$  – 12-20%; носитель  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – остальное. Однако, распространенные марки российских катализаторов имеют низкую активность по сравнению с достигнутым мировым уровнем и не позволяют получать ДФ и ВГО с ультранизким содержанием серы на существующих установках без их коренной реконструкции [3]. В связи с этим, российскими производителями катализаторов ГО следует как можно быстрее перейти к выпуску нового поколения катализаторов. Такие катализаторы имеют два основных признака:

1. Все нанесенные металлы в катализаторе содержатся в форме только одного типа поверхностных соединений, являющихся активным компонентом реакций ГО.
2. Катализатор имеет текстурные и гранулометрические характеристики, оптимальные для ГО конкретного типа исходного сырья.

## ПЛ-9

Для ГО ДФ и ВГО оптимальным является катализатор, сформованный в экструдаты с сечением в виде трилистника или четырехлистника с описанным диаметром не более 1,5 мм, имеющий удельную поверхность более 200 м<sup>2</sup>/г и средний диаметр пор соответственно около 90 и 120 Å [4]. Такой размер пор гарантирует доступ всех молекул превращаемого сырья к активному компоненту катализатора, а размер и форма гранул обеспечивают необходимую динамику потоков газов и жидкостей в реакторе.

Активный компонент нанесенных катализаторов ГО представляет собой поверхностные биметаллические соединения, в состав которых входят атомы Co(Ni), химически связанные с наноразмерными частицам дисульфида молибдена, присутствующими в катализаторе либо в виде одиночных пластин, либо в виде пакетов с различным количеством слоев. В высокоактивных катализаторах последнего поколения средняя длина частиц MoS<sub>2</sub> лежит в интервале 28-58 Å, при этом атомы Co(Ni) локализованы на их боковой грани таким образом, что расстояние Co(Ni)-Mo=2,75-2,85 Å.

Методы приготовления таких катализаторов основаны на нанесении активных металлов на уже сформованный носитель. Как правило, используются водные растворы, содержащие одновременно Co(Ni) и Mo, стабилизированные различными комплексообразователями, при этом в растворах возможно образование биметаллических комплексных соединений. После нанесения катализаторы сушат при условиях, исключающих образование поверхностных соединений, в которых Co(Ni) и Mo химически связаны с носителем. Далее поверхностные кислородсодержащие соединения с максимально возможной селективностью переводят в форму сульфидных биметаллических соединений с заданной морфологией частиц.

Литература:

- [1] [Перспективы нефтепереработки в РФ на 2008-2017гг.](http://www.rsppenergy.ru/main/default.asp) Презентация на сайте комитета РСПП. <http://www.rsppenergy.ru/main/default.asp>
- [2] Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. Деструктивные процессы. М.: КолосС, 2007, 334 с.
- [3] Климов О.В., Пашигрева А.В., Бухтиярова Г.А., Кашкин В.Н., Носков А.С., Полункин Я.М. // Катализ в промышленности. Спецвыпуск. (2008) с. 6.
- [4] Ancheyta J., Rana M.S., Furimsky E., Catal. Today. 109 (2005) 3.

# **УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

## **СЕКЦИЯ I. СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ**

## ЭФФЕКТЫ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ КИСЛОРОД-ПРОВОДЯЩИХ ПЕРОВСКИТАХ

Анчарова У.В.<sup>1,2</sup>, Кожемяченко А.С.<sup>1</sup>, Ляхов Н.З.<sup>1</sup>, Немудрый А.П.<sup>1</sup>,  
Савинская О.А.<sup>1</sup>, Цыбуля С.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск*

<sup>2</sup>*Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск*

<sup>3</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

[U.V.Ancharova@inp.nsk.su](mailto:U.V.Ancharova@inp.nsk.su)

Нестехиометрические оксиды  $ABO_{3-z}$  со смешанной кислород-электронной проводимостью, имеющие высокую кислородную подвижность, применяются в качестве кислород-проницаемых мембран и электродов для твердотельных топливных элементов.

В работе с помощью комбинированного использования экспериментальных методов дифракции синхротронного излучения (СИ), малоуглового рассеяния, электронных микроскопии и дифракции, мёссбауэровской спектроскопии и методов компьютерного моделирования, рассмотрены различные модели упорядочения дефектов в нестехиометрических перовскитах со смешанной кислород-электронной проводимостью. На примере составов  $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5+x}$  и  $SrFeO_{2.5+x}$  ( $0 < x < 0.5$ ;  $z = 0.5 - x$ ), допированных катионами La, Ca в А-позиции и катионами Al, Mo, W, Nb в В-позиции перовскитной системы.

В работе предложены модели упорядочения на нано-уровне в структуре данных соединений, что существенно для понимания механизма кислородного транспорта.

Показано, что в данных соединениях возможны эффекты как полного упорядочения кислородных вакансий с образованием протяженных сверхструктур, так и частичного – формирования вакансионно-упорядоченных наноразмерных областей. Степень упорядочения зависит от величины сверхстехиометрического кислорода; с увеличением отклонения от кислородной стехиометрии ( $x$ ) в  $ABO_{2.5+x}$  перовскито-подобных оксидах происходит уменьшение размеров вакансионно-упорядоченных доменов.

Наноструктурирование – частичное упорядочение на субмикронном уровне – сопровождается специфическими дифракционными явлениями: на фоне узких рефлексов, индицируемых в кубической симметрии возникают уширенные сверхструктурные пики, которые ложатся на «двойную кубическую» дифрактограмму со специфическими погасаниями; появление других дополнительных рефлексов при определенных условиях (значение  $x$ ,  $t^\circ$ , атмосфера). Явления описаны различными

моделями полного или частичного упорядочения и интерпретируются на основе независимых экспериментальных данных. В работе обсуждаются возможные механизмы наноструктурирования в нестехиометрических перовскитах.

Следствием частичного упорядочения является наличие высокой концентрации протяженных дефектов (доменных стенок, двойниковых границ и т.д.). Это влияет на функциональные свойства материалов, в том числе на кислород-ионные транспортные свойства, поскольку протяженные дефекты в структуре могут являться каналами облегченной диффузии кислорода.

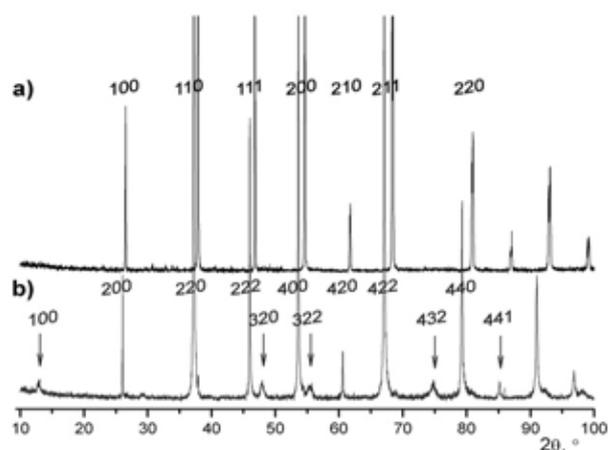


Рис. 1. Дифракция синхротронного излучения,  $\lambda=1.767\text{\AA}$ .

- a)  $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.68}$   
(медленно охлажденный);  
b)  $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.54}$   
(закаленный в вакууме).

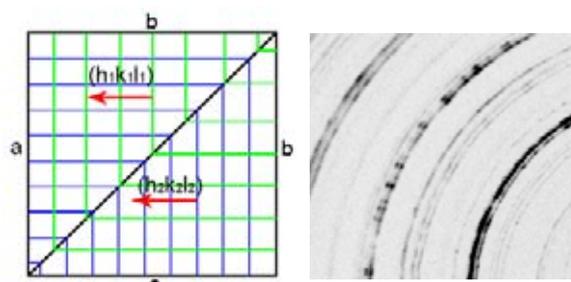


Рис. 2. Микродвойникование в  $\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5}$  (закаленном в вакууме); Фрагмент 2D-дифракционной картины на синхротронном излучении  $\lambda = 0.368\text{\AA}$ .

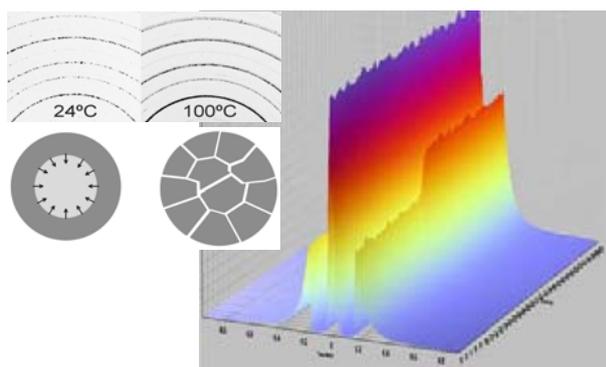


Рис. 3. Размытие дифракционных колец – фрагмент 2D-картины и уширение малоуглового рассеяния.

Эксперименты на пучке синхротронного излучения проводились в Сибирском Центре Синхротронного Излучения и в Курчатовском Центре Синхротронного Излучения. Работа поддержана грантами РФФИ 08-03-00738, Интеграционным проектом №82 СО РАН, и программой фундаментальных исследований Президиума РАН (проект № 27.54).

**НОВЫЕ ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ С МОРФОЛОГИЕЙ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА»,  
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ДЛЯ ЗАДАЧ АДСОРБЦИИ И КАТАЛИЗА**

Елькина Е.И., Барматова М.В., Стонкус О.А., Мельгунов М.С.

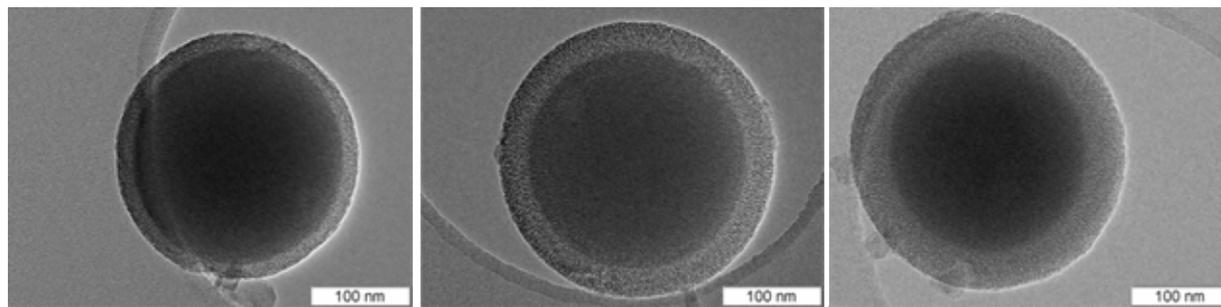
*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

[elkina\\_elena@ngs.ru](mailto:elkina_elena@ngs.ru)

Пористые силикаты, полученные на основе гидролиза и конденсации алкоксисиланов и их производных, широко используются в качестве адсорбентов и носителей для различных катализаторов. Этот метод синтеза позволяет достаточно надежно и в широких пределах регулировать текстурные характеристики материала, которые оказывают большое влияние на качество катализатора. Среди недавно открытых, одними из наиболее перспективных новых материалов являются монодисперсные сферические частицы, сформированные по принципу «ядро-оболочка», состоящие из непористого силикатного ядра и мезопористой силикатной пленки с радиально направленными каналами, впервые синтезированные в 2007 году [1]. Такие материалы сохраняют в себе упорядоченную систему цилиндрических каналов калиброванного размера как у порошковых мезопористых мезофаз. К этому добавляется новая особенность – унифицированная длина каналов, которая определяется толщиной мезопористой оболочки. Модельные эксперименты показывают, что каналы калиброванного диаметра и длины позволяют изменить селективность процесса за счет того, что дисперсия времени пребывания молекул газовой фазы в таких порах мала. Это означает что число контактов каждой молекулы с активными центрами катализатора практически одинаковое.

На данный момент зависимость текстурных характеристик таких материалов от условий синтеза изучена недостаточно для возможности направленного приготовления частиц с необходимыми параметрами. В рамках данной работы исследовано влияние состава синтетической смеси на размер частиц. Показано, что изменение концентрации реагентов позволяет варьировать толщину мезопористых пленок в диапазоне 10 – 50 нм. Измерение удельной поверхности и объема пор показывают, что поры полностью доступны. Дисперсия распределения диаметров пор по размерам составила около 15%. Данные просвечивающей электронной микроскопии показали, что распределение частиц по размерам является узким (дисперсия не более 10%), и поры в пористом слое ориентированы перпендикулярно поверхности ядер (Рисунок 1).

Рентгеновская дифракция в области малых углов подтверждает наличие мезофазного строения поверхностного слоя.



**Рисунок 1.** Микрофотографии образцов с различной толщиной мезопористой пленки

В непористые силикатные ядра можно внедрять изолированные магнитные нанокластеры, благодаря которым частицы могут отделяться от реакционной среды при приложении магнитного поля. При этом, будучи полностью инкапсулированными в силикатном ядре, магнитные кластеры не влияют на каталитические свойства частиц.

Литература:

- [1] *S.B.Yoon, J.-Y. Kim, J.H.Kim. // J. mater chem., 2007, 17, 1758-1761.*

## НОВЫЕ ГОМОХИРАЛЬНЫЕ ПОРИСТЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ И ОЧИСТКИ

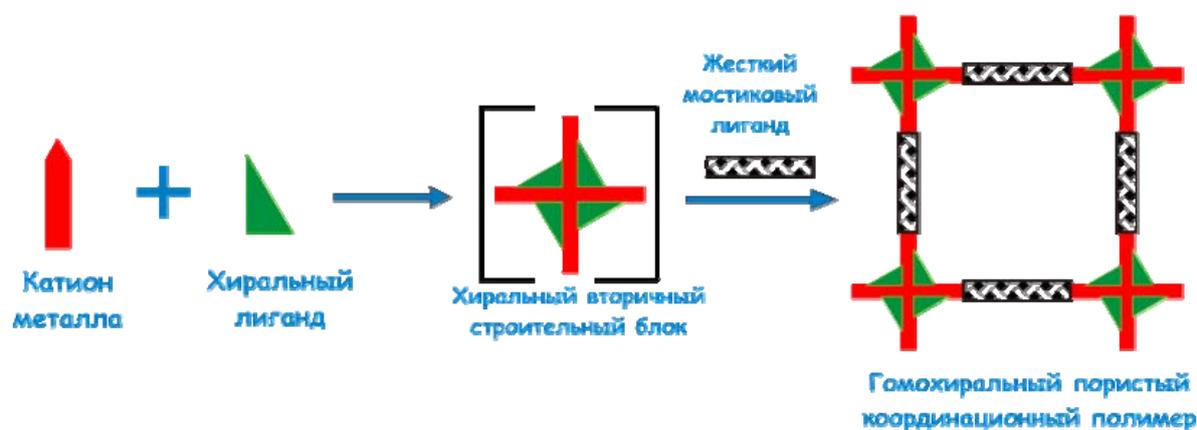
Юткин М.П., Дыбцев Д.Н.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

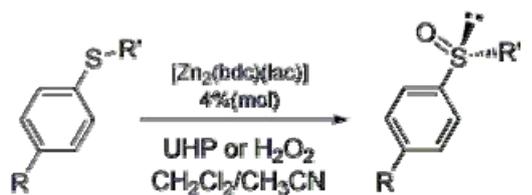
[maxim.yutkin@gmail.com](mailto:maxim.yutkin@gmail.com)

Развитие современной мировой фармацевтической промышленности требует получения оптически чистых фармпрепаратов. Энантиоочищенные (гомохиральные) пористые координационные полимеры (ГХПКП), обладая регулярно расположенными оптическими и Льюисовскими центрами являются перспективными кандидатами для использования в качестве гетерогенных катализаторов асимметрических реакций, а также задач по разделению рацемических смесей на оптические антиподы.

В нашей работе мы использовали новаторский подход для получения наноструктурированных материалов – ГХПКП, суть которого заключается в комбинации трех компонентов: катиона металла, небольшого хирального органического лиганда и мостикового органического лиганда (рис.). Следуя новому

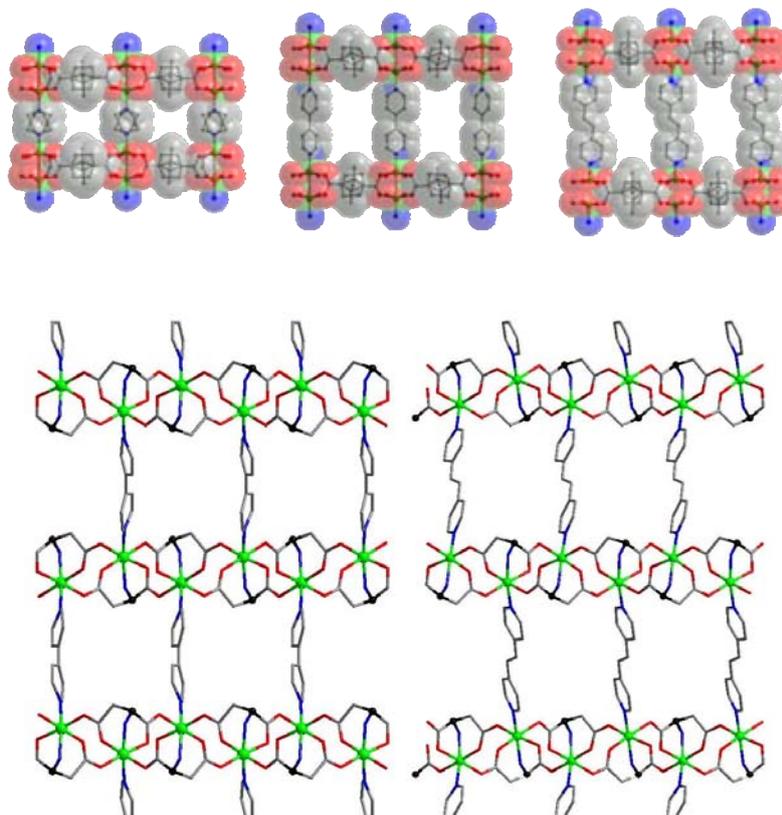


подходу, нагреванием раствора нитрата цинка, *L*-молочной кислоты (*L*-lac) и терефталевой кислоты (bdc) в диметилформамиде (dmf) получен гомохиральный пористый полимер состава  $[Zn_2(L-lac)(bdc)(dmf)] \cdot (dmf)$  с хиральным пористым каркасом и размером пустот около 5 Å. Исследования, проводимые совместно с Институтом катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, показали, что данный пористый полимер демонстрирует высокие значения стереоселективной сорбции различных вторичных спиртов и хиральных сульфоксидов. Кроме того, полимер дает высокие значения конверсии и селективности в катализе реакций окисления сульфидов (рис.).



Используя соль цинка меди или кобальта, (+)-камфорную кислоту и мостиковые лиганды различной длины, нам удалось получить ряд изоретикулярных пористых гомохиральных каркасов, размер полостей в которых напрямую

зависит от длины мостикового лиганда (рис).



Полученные результаты отлично демонстрируют возможности нового подхода по получению наноструктурированных гомохиральных металл-органических каркасов для использования в каталитических процессах, а так же для разделения энантиомеров на оптические антиподы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (07-03-91208; 07-03-00436; 08-03-12007).

**ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА,  
ПОЛУЧАЕМОГО ПИРОЛИЗОМ ПРОПАНА НА Ni-Cu КАТАЛИЗАТОРАХ**

Соловьев Е.А., Кувшинов Г.Г.

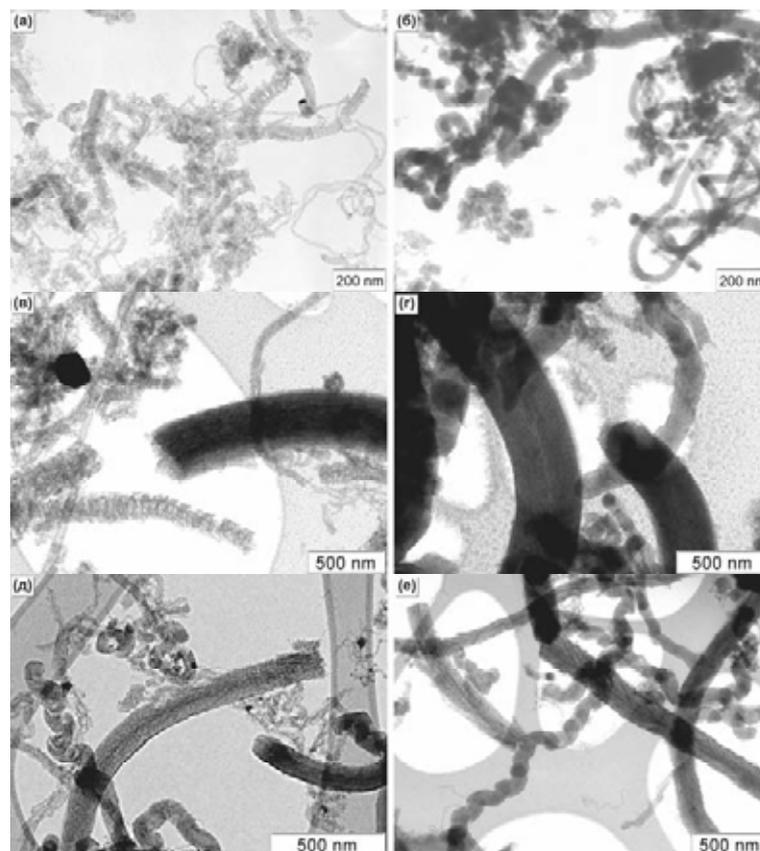
*Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск*

[easoloviov@mail.ru](mailto: easoloviov@mail.ru)

Известно, что структура и морфология нановолокнистого углерода (НВУ), образующегося в процессе каталитического пиролиза углеводородов в значительной степени зависят от свойств катализатора и исходного углеводородного газа [1]. Указанные свойства, в свою очередь, определяют направление применения НВУ. В данной работе были проведены исследования свойств НВУ, полученных пиролизом пропана на Ni-Cu катализаторах различного состава, при различных температурах. Методика экспериментов и характеристики катализаторов описаны в работе [2].

Установлено, что углеродные нановолокна, образующиеся в процессе каталитического пиролиза пропана соответствуют структурным типам «рыбий скелет» и «колода карт», описанным в литературе (рис. 1). Вместе с тем, в зависимости от температуры и состава катализатора, образцы НВУ имеют ряд морфологических особенностей. Так, например, диаметры волокон, полученных пиролизом пропана на катализаторе 70Ni-20Cu, изменяются в достаточно широком диапазоне: от 10 до 100 нм (рис. 1, а-б). Диаметры волокон, полученных на катализаторе 63Ni-23Cu при 600 и 700 °С достигают размеров 150–200 и 400 нм (рис. 1, в-г), а на 50Ni-40Cu – до 100-150 нм (рис. 1, д-е), то есть превышают размеры волокон, получаемых каталитическим пиролизом метана [1]. Следует отметить, что наряду с крупными волокнами на катализаторах 63Ni-23Cu и 50Ni-40Cu формируются тонкие волокна с размерами от 10 до 50 нм (рис. 7, в-е). Это происходит, по-видимому, в результате расщепления крупных частиц Ni-Cu сплава в процессе реакции на более мелкие, на которых и вырастают такие волокна. В некоторых случаях, образуются пучки диаметром 400-450 и 200-250 нм из переплетенных между собой тонких волокон (рис. 1, в и д-е). В отличие от катализаторов с более низким содержанием Cu, на катализаторе 50Ni-40Cu при 500 °С и 600 °С образуются закрученные волокна диаметром 100-150 нм (рис. 5.1, д-е). Формирование таких волокон может быть объяснено разностью между скоростями осаждения углерода на различных гранях металлической частицы, в рамках механизма, обсуждаемого в работе [3].

Необходимо отметить, что при повышении температуры до 700°C может происходить формирование плотных волокон, покрытых пироуглеродом, который осаждается на поверхности волокон из газовой фазы в результате гомогенного пиролиза углеводородов (рис. 5.1, б и г). Эти результаты подтверждаются данными измерения удельной поверхности образцов НВУ адсорбционным методом, показывающими уменьшение удельной поверхности образцов с повышением температуры процесса, что,



**Рис. 1.** ПЭМ микрофотографии углеродных нановолокон, полученных каталитическим пиролизом  $C_3H_8$ :  
 (а) катализатор 70Ni-20Cu, T=500°C; (б) 70Ni-20Cu T=700°C;  
 (в) 63Ni-23Cu, T=600°C; (г) 63Ni-23Cu, T=700°C;  
 (д) 50Ni-40Cu, T=500°C; (е) 50Ni-40Cu, T=600°C.

скорее всего, связано с закрытием микропор пироуглеродом. Полученные результаты позволяют прогнозировать эффективное применение данных материалов, носителей катализаторов и наполнителей полимерных композиционных материалов.

#### Литература:

- [1] De Jong K.P., Geus J.W. // Catal. Rev. Sci. Eng. 2000. Vol. 42, № 4. P. 481-510.
- [2] Solovyev E.A., Kuvshinov D.G., Ermakov D.Yu., Kuvshinov G.G. // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. Vol. 34, № 3. P. 1310-1323.
- [3] Chesnokov V.V., Zaikovskii V.I., Buyanov R.A. // J. Mol. Catal. A Chem. 2000. Vol. 158, № 1. P. 267-270.

**КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН  
ИЗ 1,2-ДИХЛОРЭТАНА НА НИХРОМЕ**

Бауман Ю.И., Мишаков И.В., Ведягин А.А., Буянов Р.А.

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

[bauman@catalysis.ru](mailto:bauman@catalysis.ru)

В последние годы к углеродным материалам возник особый интерес в связи с быстрым развитием нанотехнологий и расширением ассортимента наноструктурированных углеродных продуктов. В огромном потоке таких работ свою особую нишу заняли углеродные нановолокна (УНВ) и нанотрубки (УНТ).

В синтезе УНВ и УНТ в подавляющем большинстве случаев в качестве предшественника углерода используются различные углеводороды ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  и т.д.), не содержащие в своем составе каких-либо заместителей [1]. В литературе описаны следующие морфологические типы УНВ:

- Коаксиально-конические нановолокна;
- Стопчатые нановолокна;
- Коаксиально-цилиндрические (нанотрубки);
- Перистые нановолокна [2].

В докладе представлены результаты исследования разложения 1,2-дихлорэтана (1,2-ДХЭ) на массивном катализаторе – нихроме (никель-хромовый сплав), с образованием углеродных нановолокон перистой морфологии.

Эксперименты проводились в проточном реакторе, оснащенном микровесами Мак-Бена, что позволяло отслеживать кинетику отложения углеродного продукта.

В работе исследовано влияние различных параметров на скорость отложения углеродного продукта и его морфологию:

1. Способ активации поверхности нихрома (кислотное травление и “Red-Ox” активация);
2. Концентрация водорода в реакционной смеси;
3. Температура разложения 1,2-ДХЭ.

По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), полученный продукт представляет собой совокупность углеродных волокон диаметром 0,10-0,35 мкм. При подъеме температуры до 700 °С происходит «закручивание» углеродных нановолокон с образованием нерегулярных микропружин.

Исследование морфологии углеродных волокон методом просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения (ПЭМВР) показало, что в процессе роста УНВ происходит отрыв дисперсных частиц от поверхности нихрома, при этом интенсивность диспергирования зависит от температуры. В результате наблюдается самопроизвольное перераспределение компонентов исходного сплава с образованием активных (обогащенных никелем) и неактивных (обогащенных хромом) частиц. Обнаружено наличие двух принципиально различных морфологических типов перистых УНВ, отличающихся механизмом роста.

Ресурсные испытания нихрома как катализатора разложения 1,2-ДХЭ показало, что выход продукта составляет более 150 г/г катализатора. Удельная поверхность полученного материала превышает 400 м<sup>2</sup>/г. Полученный результат представляется перспективным с точки зрения дальнейшей разработки процесса получения перистых УНВ из хлорорганических отходов.

#### Литература:

- [1] Раков Э.Г. // Успехи химии, 2001, Т. 70. № 10. С. 934.
- [2] Мишаков И.В., Буянов Р.А., Зайковский В.И., Стрельцов И.А., Ведягин А.А. Каталитическое получение углеродных наноразмерных структур перистой морфологии по механизму карбидного цикла. // Кинетика и катализ, 2008, том 49, № 6, с.916-921.

## СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ХЛОРПОЛИМЕРОВ

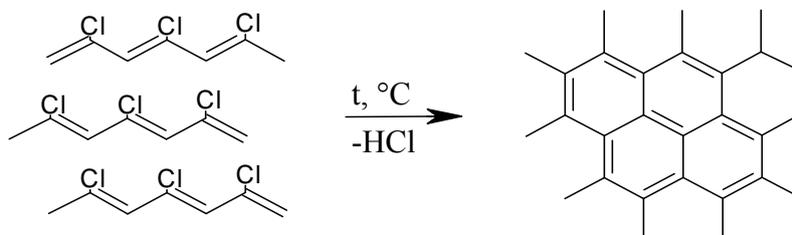
Солодовниченко В.С., Кряжев Ю.Г.

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск, Россия*

*E-mail: [kriaghev@ihcp2.oscsbras.ru](mailto:kriaghev@ihcp2.oscsbras.ru)*

Применение наноструктурированных углеродных материалов является одной из важных тенденций в совершенствовании каталитических процессов, создании топливных элементов и химических источников тока. Особую актуальность приобретает изыскание методов управляемого синтеза углеродных структур без использования трудноконтролируемых процессов образования углерода в экстремальных условиях (высокие температуры, давление, излучение).

Одним из путей решения указанной проблемы является использование в качестве предшественников углерода реакционноспособных обогащенных углеродом полимеров, образующих углеродные структуры в мягких условиях. Указанный подход был реализован нами [1] на примере межцепного дегидрохлорирования полихлорвиниленов (см. схему), протекающего уже при 200 °С с образованием, согласно спектрам КР, сильно разупорядоченного наноструктурированного  $sp^2$ -углеродного материала.



Полихлорвинилены получали химическим дегидрохлорированием карбоцепных хлорполимеров с содержанием Cl не менее 60 % масс. (поливинилиденхлорида, хлорированного поливинилхлорида) в присутствии оснований.

Для развития пористой структуры в полученных углеродных материалах оказались применимыми как стандартные условия активации ( $CO_2$ , 900 °С), так и газификация в кислородсодержащей среде (смесь  $N_2:O_2$  10:1) при относительно низкой температуре (350 °С). Из табл. 1 видно, что низкотемпературная активация в присутствии кислорода обеспечивает существенное развитие пористой структуры с образованием микро- и мезопор. Интересно, что полученный в этих условиях нанопористый материал характеризуется наличием ультрамикропор с диаметром 4,5 Å.

Активация при 900 °С в среде CO<sub>2</sub> обеспечивает мономодальное распределение микропор по размерам и существенное развитие мезопористости. Сравнение опытов 2 и 3 табл. 1 показывает возможность регулирования пористой структуры материалов, получаемых по предложенному нами методу путем введения модифицирующих добавок в реакционную среду на химической стадии синтеза.

Таблица 1

Параметры пористой структуры углеродных материалов,  
полученных термообработкой полихлорвиниленов в различных условиях

№ опыта	Условия термообработки		Наличие добавки	S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>микро</sub> , см <sup>3</sup> /г	H <sub>микро</sub> , Å	V <sub>мезо</sub> , см <sup>3</sup> /г	D <sub>мезо</sub> , Å
	газовая среда	t°, время						
1	N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> 10:1	200 °С, 2 ч. 350 °С, 30 мин.	-	167	0,06	4,5 11,5	0,09	150
2	CO <sub>2</sub>	400 °С, 0,5 ч. 900 °С, 5 мин.	-	735	0,29	6	0,25	172
3	CO <sub>2</sub>	400 °С, 0,5 ч. 900 °С, 5 мин.	SiO <sub>2</sub> , 5% масс	570	0,22	9	0,06	72

Добавка 5% нанодисперсного SiO<sub>2</sub> (Росил 175) от массы хлорированного поливинилхлорида в реакционную смесь, в которой осуществляли дегидрохлорирование полимера под действием КОН, при последующей термообработке подавляет развитие мезопор, обеспечивая образование микропористого материала. Полученный материал характеризуется узким, мономодальным распределением пор по размерам. По-видимому, обладающие высокой поверхностной энергией наночастицы SiO<sub>2</sub> блокируют мезопоры на начальной стадии их образования, препятствуя доступу окислителя, т. к. размер частиц Росила 175 соответствует диаметру мезопор.

Таким образом, показана возможность синтеза наноструктурированных углеродных материалов заданной текстуры с использованием предложенного принципа. Использование доступных волокно- и пленкообразующих хлорполимеров в качестве исходных материалов позволяет получать нанопористые углеродные покрытия, пленки, волокна и др. изделия.

Литература:

- [1] Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Дроздов В.А. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – № 2. – С.1-5.

СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ  $\text{CeO}_2$  ИЗ ВЫСУШЕННЫХ РАСТВОРОВ

Халипова О.С., Кузнецова С.А.

Томский государственный университет, Томск

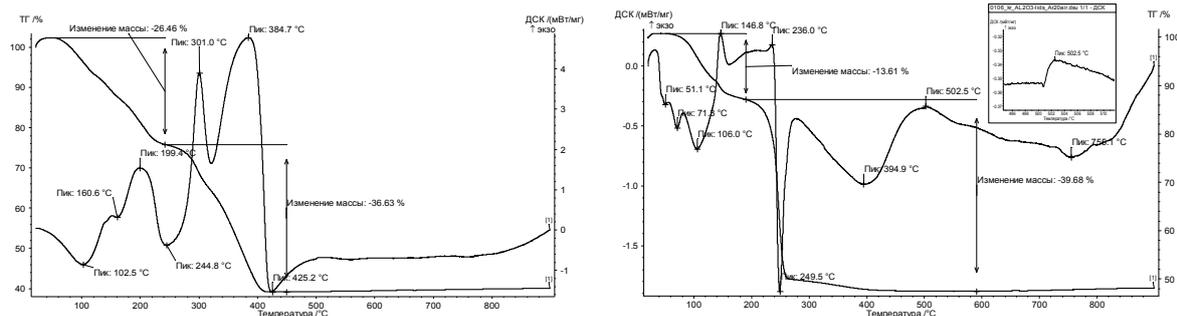
[onm@xf.tsu.ru](mailto:onm@xf.tsu.ru)

В последние годы особый интерес представляет получение нанокатализаторов, где ключевым компонентом является  $\text{CeO}_2$ , каталитическая активность которого связана с кислородной нестехиометрией поверхности [1]. Нестехиометрия состава, размер частиц, а следовательно и свойства вещества во многом определяются составом прекурсоров и способами синтеза.

Цель работы – установление влияния состава прекурсора на кислотные свойства поверхности нанопорошков  $\text{CeO}_2$ .

В качестве прекурсоров для получения оксида церия (IV) в дисперсном состоянии использовали высушенные спиртовые (96 мас. %-ный  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) растворы солей Ce (III). Прекурсор 1 готовили растворяя  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и салициловую кислоту (Sal) в соотношении 1:1, прекурсор 2 –  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , последующую сушку растворов проводили при 60 °С. Нанопорошки  $\text{CeO}_2$  были получены термической деструкцией высушенных растворов в муфельной печи в течении 1 часа, при температуре 425 °С (прекурсор 1) и 550 °С (прекурсор 2). Состав прекурсоров изучали методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры поглощения снимали на спектрофотометре Nicolet 6700 с приставкой НПВО в интервале частот волн 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Термическую устойчивость в атмосфере воздуха исследовали на приборе синхронного термического анализатора – STA 449. Состав и структурные параметры полученных образцов  $\text{CeO}_2$  исследовали методом рентгенофазового (РФА) анализа, который проводили на дифрактометре XRD-6000 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучении). Состояние поверхности оксида церия (IV) исследовали методом ИК-спектроскопии. Методом рН-метрии [2] изучали кислотно-основные свойства.

Согласно ИК-спектрам прекурсор 1 представляет собой гидратированный нитрат гидроксосалицилата церия (III), прекурсор 2 – гидратированный гидроксонитрат церия (III). Так как  $\text{Ce}^{3+}$  легко окисляется до  $\text{Ce}^{4+}$  уже при комнатной температуре, то в прекурсорах могут присутствовать соли Ce (IV). Методами термического и РФА исследуемых прекурсоров и продуктов их термодеструкции установлена температура синтеза  $\text{CeO}_2$  и процессы его формирования. Анализ термограммы (рисунок а) указывает на многостадийный характер разложения прекурсора 1: 1) 102 °С – 199 °С – удаление гидратированной воды; 2) 240 °С – 400 °С разложение безводного нитрата гидроксосалицилата церия (III, IV). Оксид церия (IV) образуется при 400 °С. Как видно из рисунка б  $\text{CeO}_2$  формируется из прекурсора 2 лишь при 550 °С.



а – прекурсор 1

б – прекурсор 2

Рисунок – Термограммы разложения прекурсоров

Данные РФА, конечных продуктов разложения прекурсоров, указывают на образование 100 % фазы  $\text{CeO}_2$  кубической модификации в обоих случаях, с областью когерентного рассеивания порядка 11 нм. В ИК-спектрах этих образцов  $\text{CeO}_2$  наблюдаются колебания связей:  $(-\text{OH})$ - 3364,6; 3352,8  $\text{cm}^{-1}$  адсорбированных молекул воды и адсорбированного кислорода: 1538,7; 1538,0;  $\text{cm}^{-1}$  –  $[\text{O}_2]_{\text{адс}}$ ; 1056,7; 1058,2 –  $\pi\text{-O}_2^-$ . Наличие координационно-ненасыщенных катионов церия на поверхности порошков, приводит к адсорбции ими воды и кислорода, различных форм [3]. Анализ кислотно-основных свойств методом рН-метрии показал, что нанопорошки оксида церия (III) являются твердыми кислотами [2],  $\text{pH}_{\text{тит}}$  образцов  $\text{CeO}_2$ , полученных из прекурсора 1, составляет 6,74, а из прекурсора 2 – 6,92. Кислотность  $\text{CeO}_2$  из прекурсора 1 выше, следовательно, на его поверхности находиться больше координационно-ненасыщенных атомов церия – кислотных центров Льюиса.

Таким образом, введение салициловой кислоты – органического лиганда в состав прекурсора приводит к снижению температуры синтеза  $\text{CeO}_2$  до 425 °С, в отличие от прекурсоров неорганического состава, и формированию нанопорошков высококислотной поверхности, что объясняется формированием менее плотной структуры  $\text{CeO}_2$  и большей кислородной нестехиометрией поверхности оксида.

#### Литература:

- [1] Полежаева О.С. Синтез нанокристаллического диоксида церия методами «мягкой химии» и изучение его структурно-чувствительных свойств // Автореф. дис. на соискание кхн, 2008 – 24 с.
- [2] Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел, изд-во Том. ун-та, 2007.-284 с.
- [3] Давыдов А.А. ИК- спектроскопия в химии поверхностных окислов, Наука, 1984, Новосибирск, 242 с.

**МЕДЬСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССА ПАРЦИАЛЬНОГО  
ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ**

Новиков Д.В., Мамонтов Г.В., Магаев О.В., Князев А.С., Кокова Д.А., Мальков В.С.

*Томский государственный университет, Томск, Россия*

[kas854@mail.ru](mailto:kas854@mail.ru)

Парциальное окисление этиленгликоля – один из важнейших способов синтеза глиоксаля, являющегося ценным химическим соединением. Каталитическую активность в данном процессе проявляют металлы подгруппы меди, из которых наиболее полно исследовано серебро. Медные катализаторы не нашли широкого применения в данном процессе, поскольку имеют малый срок службы и способствуют интенсификации процессов углеотложения. В работе [1] показано, что добавление фосфора способствует повышению функциональных характеристик серебряных катализаторов, в частности, подавляя образование поверхностных оксидов и углеродсодержащих соединений.

В работе проведено исследование Cu катализаторов, содержащих фосфор. Система Cu/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> изучена методами хемосорбции, РФА, ПЭМ, РЭМ и др. Работы проведены на оборудовании Объединенного центра коллективного пользования ТГУ.

Показано, что введение в состав катализаторов фосфора оказывает значительное влияние на их активность в процессе синтеза глиоксаля, повышая селективность на 5-10 % при сохранении высокой конверсии этиленгликоля. Методом термопрограммированной реакции показано, что медь в составе катализатора Cu/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> находится в нескольких состояниях, способных обратимо взаимодействовать с окислительной и восстановительной реакционными средами. Предположено, что динамическое равновесие активного компонента на поверхности катализатора является основной причиной его высокой активности в процессе окисления этиленгликоля в глиоксаль.

Литература:

[1] Князев А.С., Боронин А.И., Водянкина О.В., Коцеев С.В., Курина Л.Н. // Кинетика и катализ, 2005. Т.46, №1. С.153-160.

**ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРАТ ИОНОВ,  
КАТАЛИЗИРУЕМОЕ TiO<sub>2</sub> МОДИФИЦИРОВАННОМ СЕРЕБРОМ И МЕДЬЮ**

Лозовский А.В., Столярова И.В., Приходько Р.В., Сычев М.В.,

Пестунова О.П.<sup>1</sup>, Гончарук В.В., Пармон В.Н.<sup>1</sup>

*Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАНУ, Киев, Украина*

<sup>1</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

*E-mail: [avatar@anix.name](mailto:avatar@anix.name)*

Одной из наиболее важных проблем экологического катализа является удаление нитрат ионов из водной среды. Фотокаталитическое восстановление с помощью диоксида титана, модифицированного серебром и медью, открывает возможность их эффективной деструкции. [1,2]

В данной работе представлены результаты исследования взаимосвязи между условиями формирования наночастиц Ag и Cu, способа синтеза и фазового состава TiO<sub>2</sub>, а также природы донора электронов (hole scavenger) и фотокаталитической активности Ag/TiO<sub>2</sub> и Cu/TiO<sub>2</sub> катализаторов. Показано, что использование муравьиной кислоты позволяет значительно увеличить скорость реакции деструкции нитрат ионов и снизить образование ионов аммония. Наиболее высокой активностью обладают катализаторы, содержащие одновременно фазы анатаза и рутила.

Данная работа выполнена в рамках проектов РФФИ-НАНУ 08-03-90435, и Интеграционного проекта СО РАН 31.

Литература:

- [1] M. Sychev, A. Lozovski, R. Prihod'ko, K. Erdmann, V. Goncharuk // Sol-Gel Methods for Materials Processing. 2008 P. 453-458.
- [2] L. Zhang and J. C. Yu // Catal. Commun. 2005. Vol.6. P. 684-689.

## ПРИМЕНЕНИЕ АВТОКЛАВНОГО СИНТЕЗА Pt-(V,Cr,Mo) ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Гребнев В.В., Заражевский В.И., Морозов А.Б., Фесик Е.В.,  
Халиппа М.В., Мальчиков Г.Д.

*Самарский государственный аэрокосмический университет, Самара, Россия*

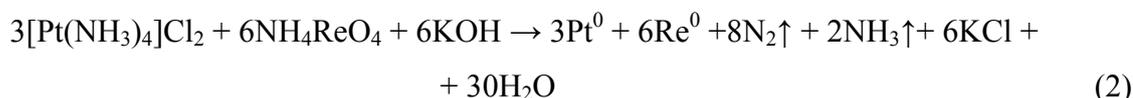
*e-mail: [malchikow.chem@mail.ru](mailto:malchikow.chem@mail.ru)*

Разработка новых способов синтеза дисперсных биметаллических материалов представляет интерес для получения порошков и металлозолей, для нанесения электропроводящих и аморфных покрытий различного функционального назначения, в частности, для производства гетерогенных катализаторов.

Ранее [1] была показана принципиальная возможность синтеза катализаторов с металлами платиновой группы (МПГ) методом автоклавного термолиза. В основе автоклавного синтеза лежит реакция необратимого восстановления аммиачнохлоридных комплексов МПГ внутрисферным аммиаком, протекающая в щелочных растворах при повышенной температуре (190-210 °С):



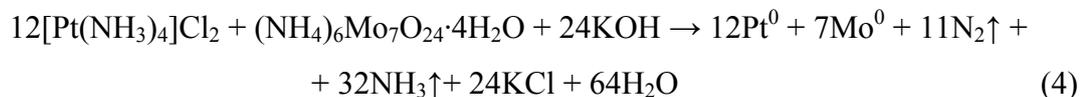
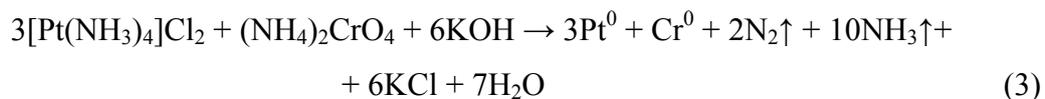
В работе [2] экспериментально обосновано получение платино-рениевых металлических фаз в автоклавных условиях по уравнению реакции:



Целью настоящей работы было изучение взаимодействия  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$  с металлатами аммония ( $NH_4VO_3$ ,  $(NH_4)_2CrO_4$ ,  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ ) в щелочном растворе в автоклавных условиях при 190 °С. Мы предполагали, что аналогично реакции (2) аммиак «в момент выделения», а также  $Pt^{2+}$ , могут быть восстановителями не только для перренат-иона ( $Re^{7+}$ ), но и для других металлатов ( $V^{5+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $Mo^{6+}$ ).

Методика экспериментов описана в работе [2, 3]. Твердые осадки – продукты автоклавного термолиза, по данным рентгенофазового анализа, представляют собой металлические фазы для систем Pt-Mo и Pt-Cr, а в случае Pt-V системы наблюдается образование осадка оксида  $V_2O_5$ . Для доказательства стехиометрии реакций были выполнены эксперименты по количественному определению свободного аммиака в растворах после автоклавного термолиза методом кислотно-основного титрования. Количество экспериментально найденного свободного аммиака в автоклаве после

проведения реакции показывает хорошее совпадение с теоретическими значениями, соответствующими ниже приведенным уравнениям реакций:



Платино-ванадиевая система требует дополнительных исследований продуктов автоклавных экспериментов.

С использованием процессов (3) и (4) были приготовлены образцы биметаллических катализаторов на нержавеющей стали, каталитическая активность которых в процессе окисления *n*-гексана была изучена, и результаты обсуждаются в докладе.

Результаты исследований показали, что дисперсные и металлические системы могут быть получены в автоклавных условиях в одну стадию, без дополнительных операций восстановления, например, водородом.

#### Литература:

- [1] Мальчиков Г.Д., Тимофеев Н.И., Богданов В.И., Тупикова Е.И., Фесик Е.В. «Автоклавные методы в синтезе катализаторов с металлами платиновой группы» // V Российская конференция «Научные основы приготовления и технологии катализаторов». Сборник тезисов докладов. 6-9 сентября. 2004. Омск. С.103.
- [2] Заражевский В.И., Гребнев В.В., Фесик Е.В., Мальчиков Г.Д. // Журнал общей химии. 2008. Т. 78. № 11. С. 1761-1763.
- [3] Zarazhevskij V.I., [et al.] // «Catalysis: Fundamentals and Application». The III International Conference: Abstracts. Novosibirsk. Russia. 2007.-P.324.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ Ni ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Гафнер С.Л.

*Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова, Абакан, Россия**E-mail: [sgafner@khsu.ru](mailto:sgafner@khsu.ru)*

Конденсация из газовой фазы играет важную роль при промышленном производстве различных наноматериалов. С использованием такого рода синтеза теоретически возможно создание наночастиц с контролируемым химическим составом [1], степенью

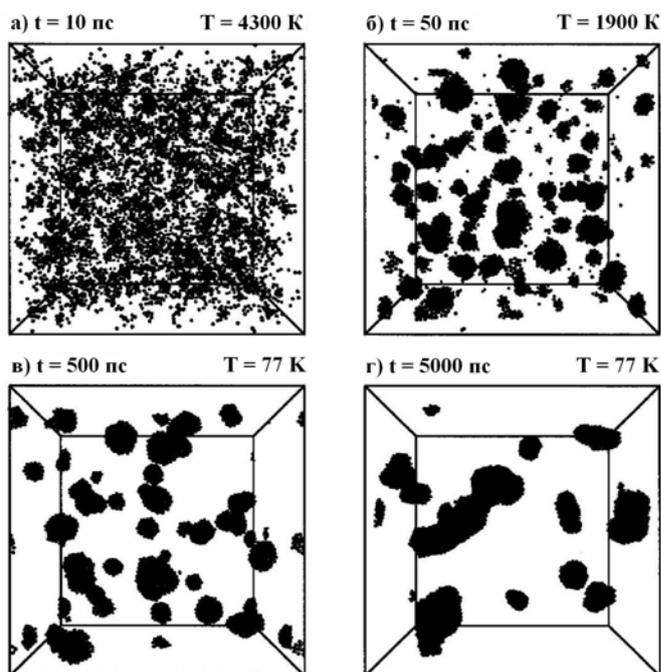


Рис. 1. Эволюция системы из 8000 атомов Ni.

использованием свободных наночастиц никеля, синтезированных при конденсации из газовой среды [3,4]. В этом случае каталитическая активность возрастает более чем в 50 раз по сравнению с аналогичными наночастицами на подложке [4]. В [4] так же показано, что каталитическая активность частиц Ni в газовой среде в реакциях образования метана  $\text{CO} + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$  приходится на 14 нм, в то время как для кластеров на  $\text{SiO}_2$  подложке максимум активности будет при  $D = 25$  нм. Изменяя средний размер кластеров Ni можно контролировать скорость протекания данной химической реакции, имеющей огромный экологический и промышленный эффект.

Таким образом, целью работы являлась оптимизация условий синтеза нанодисперсных порошков металлов, образующихся в процессе конденсации из высокотемпературной газовой фазы при испарении исходных веществ с целью производства наночастиц фиксированного размера, формы и структуры. Для этого

дефектности, внутренней структурой и фиксированным распределением по размеру. Частицы никеля представляют особый интерес для исследования благодаря своим электронным, ферромагнитным и каталитическим свойствам [2]. Использование единичных металлических нанокристаллов Ni также может быть очень широким: от дискретных блоков магнитных накопителей информации, до высоко избирательного нанокатализа.

В последнее время развитие получает аэрозольный катализ с

проводилось моделирование методом молекулярной динамики процессов формирования нанокластеров Ni из газовой среды с использованием *tight-binding* потенциалов. Начальной точкой конденсации была конфигурация, содержащая 8000 атомов Ni при температуре  $T = 1000$  К. С помощью анализа так называемых «мгновенных снимков» можно различить четыре различные стадии развития системы (рис. 1). Высвобождение энергии связи во время начального формирования кластеров малого размера приводит к очень значительному повышению температуры. Во время этой начальной фазы система может быть описана как горячий газ атомов металла (рис. 1а).

Использование термостата Андерсена плавно понижает температуру моделируемой системы, и атомы Ni начинают конденсировать с образованием горячих жидких капель. При времени  $t = 50$  пс. после начала моделирования, температура падает до значения  $T = 1900$  К и практически все атомы никеля к этому времени сконденсировались в жидкие кластеры (рис. 1б). Хотя во время этой стадии многие кластеры подвержены процессам коагуляции (уплотнения), тем не менее, здесь уже можно говорить о коалесценции, так как объединяющиеся кластеры мгновенно теряют всякую информацию о своем предыдущем состоянии.

При времени  $t = 500$  пс. (рис. 1в) температура падает до конечного значения 77 К и все жидкие кластеры кристаллизировались в приблизительно сферичные первичные частицы. К этому времени большинство из кластеров малого размера исчезло. На конечной стадии моделирования большинство из первичных частиц агломерировали в большие кластеры уже не сферической формы (рис. 1г).

Проанализировав процесс конденсации, был сделан вывод о том, что именно агломерация является основным сценарием роста частиц, в то время как эффект формирования наночастиц слой за слоем, методом присоединения отдельных атомов после процесса кристаллизации, является незначительным.

Представленная работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер гранта 09-02-98000-р\_сибирь\_a.

#### Литература:

- [1] *T. Ohno* // Journal of Nanoparticle Research **4**, 255 (2002).
- [2] *K.P. Wang* // Chin. J. Phys. **20**, B.3-4, 63 (1982).
- [3] *A.P. Weber, M. Seipenbusch, C. Thanner and G. Kasper* // Journal of Nanoparticle Research **1**, 253 (1999).
- [4] *A.P. Weber, P. Davoodi, M. Seipenbusch and G. Kasper* // Journal of Nanoparticle Research **8**, 445 (2006).

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОЙ ТОПОЛОГИИ ЦЕОЛИТА НА ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ РЕАКЦИИ ДЕСТРУКЦИИ N<sub>2</sub>O**

Леденев И.А., Сычев М.В., Гончарук В.В., Исмагилов З.Р.<sup>1</sup>,

Яшник С.А.<sup>1</sup>, Пармон В.Н.<sup>1</sup>

*Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАНУ, Киев, Украина*

<sup>1</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

*E-mail: [ledenev\\_i@ukr.net](mailto:ledenev_i@ukr.net)*

Известно, что каталитическая деструкция N<sub>2</sub>O представляет собой наиболее эффективный метод, позволяющий уменьшить загрязнение окружающей среды. Активными катализаторами данного процесса являются Cu- и Fe-содержащие цеолиты. По этой причине нами проведено исследование влияния химического состава и пространственной структуры цеолита на каталитическую активность данных материалов. Целью работы также являлось выяснение закономерностей формирования их активных центров.

Модифицирование цеолитов (Y, BEA, ZSM-5, морденит) проводили при помощи ионного обмена, изоморфным замещением катионов Fe<sup>3+</sup> непосредственно в процессе синтеза цеолита ZSM-5, а также атомно-послойным осаждением металлов с использованием ацетилацетонатного комплекса [1,2,3]. Состав и окислительно-восстановительные свойства модифицированных цеолитов охарактеризованы с помощью ICP-MS, ЭПР, PCA, ЭСДО и ТПВ-H<sub>2</sub>.

В результате исследования определено влияние состава цеолитов, их структурной топологии, локализации и распределения металл - содержащих кластеров на их активность в реакции деструкции N<sub>2</sub>O. Обратимое окислительно-восстановительное превращение активных центров, сформированных ионами Cu<sup>2+</sup> и Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>, является решающим фактором, который предопределяет высокую каталитическую активность данных катализаторов в исследуемой реакции.

Данное исследование поддержано грантом РФФИ-НАНУ 08 03 90435 и интеграционным проектом СО РАН 31.

Литература:

- [1] Yashnik S., Ismagilov Z., Anufrienko V. *Catal. Today* **2005**, 110, 310.
- [2] Smeets P., Groothaert M., Schoonheydt R. *Catal. Today* **2005**, 110, 303.
- [3] Long R., Yang R. *Catal. Lett.* **2001**, 74, 201.

# **УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

## **СЕКЦИЯ II. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**ВЫЯВЛЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СОСТОЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ ПЛАТИНЫ  
НА ПОВЕРХНОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
ПО РЯДУ РЕПЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Pt**

Худорожков А.К.<sup>1,2</sup>, Бекк И.Э.<sup>1</sup>, Велигжанин А.А.<sup>3</sup>, Данилова И.Г.<sup>1</sup>, Зубавичус Я.В.<sup>3</sup>,

Просвирин И.П.<sup>1</sup>, Бухтияров В.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

<sup>3</sup>*РНЦ «Курчатовский Институт», Москва*

[hak@catalysis.ru](mailto:hak@catalysis.ru)

Направленный синтез наноструктурированных функциональных материалов, в частности, нанесенных гетерогенных катализаторов на базе наночастиц благородных металлов, невозможен без эффективного использования целого комплекса современных инструментальных методов диагностики, позволяющих получать детальную информацию об атомной и электронной структуре исследуемых систем.

Высокая каталитическая активность и стабильность платины и палладия определяет преимущественное использование именно этих благородных металлов в качестве активного компонента катализаторов для различных промышленно-важных Red-Ox процессов. Выявление корреляций между каталитическими свойствами нанесенных платиновых катализаторов и физико-химическими характеристиками активного компонента, необходимое для направленного управления каталитической активностью, не представляется возможным без применения комплекса методов инструментальной диагностики состояния и структуры нанесенного металла из-за большого разнообразия форм нанесенной платины и влияния размеров частиц на спектральные проявления этих форм. Полный анализ спектров электронного и рентгеновского поглощения нанесенных катализаторов для выявления зарядового состояния и локального окружения атомов платины невозможен без исследования спектральных проявлений реперных соединений, содержащих атомы платины в различных степенях окисления. При этом в ближайшем окружении иона платины в реперах должны быть представлены атомы, которые могут содержаться в растворах-предшественниках, и, как следствие, присутствующие в активных центрах нанесенных катализаторов (например, O, N, Cl).

В качестве реперных соединений были синтезированы  $K_2[PtCl_6]$ ,  $K_2[PtCl_4]$ ,  $K_2[Pt(NO_2)_4]$ ,  $K_2[Pt(NO_2)_6]$ ,  $H_2[Pt(OH)_6]$ ,  $Pt(OH)_2$ ,  $PtO_2$  и платиновая чернь. Аутентичность полученных соединений подтверждена рентгеновской дифракцией, отсутствие в них посторонних примесей – методом РФЭС. На основе анализа спектров EXAFS, XANES, РФЭС и ЭСДО

реперных соединений были выявлены спектральные проявления лигандного окружения и зарядового состояния платины, что позволило диагностировать структуру активного компонента в нанесенных на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> частицах платины размером от 1 до 10 нм. При этом методы EXAFS/XANES позволяют определить усредненное состояние платины в активном центре, РФЭС – количество типов различных степеней окисления платины и соотношения между ними для данного образца.

При исследовании ряда азотнокислых растворов гексагидроксоплатиновой кислоты, являющихся непосредственными синтетическими предшественниками нанесенных катализаторов, было установлено, что доминирующим структурным фрагментом этих растворов являются стабильные двумерные агрегаты со структурой, близкой к  $\alpha$ -PtO<sub>2</sub>, которые наследуются в структуре приготовленных из них нанесенных катализаторов.

С привлечением теоретического моделирования атомной и электронной структуры выявлено, что на поверхности оксидных носителей, в зависимости от деталей синтеза, могут образовываться три основных формы нанесенной платины – металлические, оксидные или смешанные метало-оксидные наночастицы, при этом состояние платины в них может контролируемо меняться в широких пределах от преимущественно металлического (Pt<sup>0</sup>) до преимущественно оксидного (Pt<sup>4+</sup>). Смешанные метало-оксидные катализаторы занимают промежуточное положение между двумя предельными случаями, однако наблюдаемые для них экспериментальные спектры не могут быть представлены в виде линейной комбинации спектров нанесенных металлических и оксидных платиновых частиц с определенными весовыми коэффициентами. Это может означать, что метало-оксидные платиновые катализаторы не просто содержат смесь двух типов активных центров – эти центры, по-видимому, находятся в близком контакте и оказывают взаимное влияние друг на друга. Об этом же свидетельствует сравнительный анализ каталитических свойств платиновых катализаторов.

Таким образом, на основе полученных по реперным соединениям данных методами EXAFS/XANES, РФЭС и УФ-спектроскопии для ряда образцов нанесенных катализаторов окисления метана было изучено зарядовое состояние и локальное окружение атомов платины в активном центре. Структурные параметры активных центров катализаторов прокоррелированы с результатами измерения каталитической активности, установлено, что катализаторы, содержащие металлоксидные платиновые наночастицы, наиболее активны в реакциях полного окисления углеводородов в окислительных условиях.

**ТЕРМОПРОГРАММИРОВАННЫЙ ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ДИКИСЛОРОДА  
НА ЦЕРИЙ-ЦИРКОНИЕВЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ,  
ДОПИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

Бобин А.С.<sup>1</sup>, Мезенцева Н.В.<sup>2</sup>, Музыкантов В.С.<sup>2</sup>, Садыков В.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

<sup>2</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

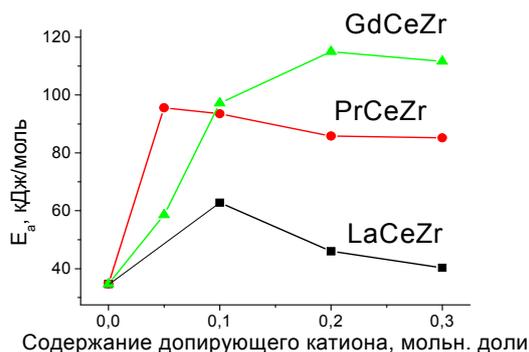
[bobin@catalysis.ru](mailto:bobin@catalysis.ru)

Наноматериалы на основе церий-циркониевых оксидных твердых растворов с нанесенными благородными металлами являются перспективными катализаторами процессов селективного окисления углеводородов, дожигания топлив, анодами в твердооксидных топливных элементах. Подвижность кислорода в этих системах является ключевым фактором, определяющим их высокие каталитические характеристики. Уникальные возможности для исследования поведения кислорода на поверхности и в объеме оксидных катализаторов предоставляет метод изотопного обмена. В настоящей работе использован один из наиболее эффективных вариантов этого метода – температурно-программированный изотопный обмен (ТПИО).

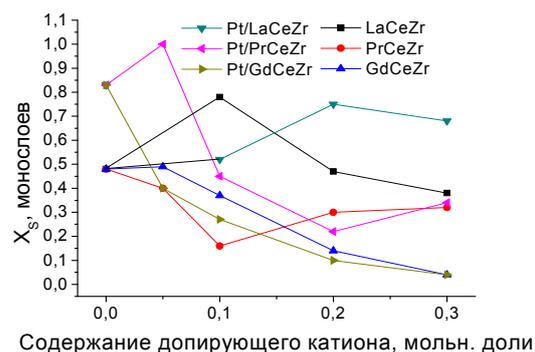
Методом ТПИО исследованы системы состава  $\text{Ln}_x(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_{1-x}\text{O}_y$  с варьированием природы и содержания допирующего катиона ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Gd}, \text{La}$ ,  $x = 0.05 - 0.3$ ) [1, 2], в том числе промотированные нанесением платины (1.4% вес.). Для ряда образцов проводился изотермический изотопный обмен (ИИО), а также изучались каталитические свойства образцов в реакциях парциального окисления и углекислотной конверсии метана. Детальное изучение структуры исследуемых катализаторов проводилось ранее [2, 3].

Установлена взаимосвязь энергий активации обмена ( $E_a$ ), определенных в ТПИО и в ИИО с применением различных моделей. Рассматриваются корреляции  $E_a$  ТПИО с каталитической активностью исследуемых образцов в реакциях трансформации метана в синтез-газ.

Найдено, что La-содержащие образцы имеют наименьшую энергию активации обмена, Gd-содержащие – наибольшую (см. рис. 1). Нанесение платины приводит к снижению энергии активации обмена при высоких концентрациях катионов редкоземельных металлов.



**Рис. 1.** Энергии активации ТППО в зависимости от содержания допирующего катиона для образцов без платины.



**Рис. 2.** Динамическая степень изотопного обмена при 650 °С в зависимости от содержания допирующего катиона.

В качестве меры кислородной подвижности также использовалась динамическая изотопная степень обмена, выражающая в монослоях количество обменявшегося кислорода:  $X_S = 2N/N_S \{(\alpha^0 - \alpha)/(\alpha - \alpha_S^0)\}$ , где  $N$  – количество молекул  $O_2$  в газовой фазе,  $N_S$  – количество атомов  $O$  в поверхностном монослое оксида,  $\alpha^0$  и  $\alpha$  – начальная и текущая доли изотопа  $^{18}O$  в газовой фазе,  $\alpha_S^0$  – его исходное содержание в объеме оксида [2]. Как видно из рис. 2, увеличение концентрации допирующего катиона приводит к снижению кислородной подвижности на Gd- и La-содержащих образцах; система  $Pr_x(Ce_{0.5}Zr_{0.5})_{1-x}O_y$ , с платиной и без нее, показывает некоторое увеличение подвижности с ростом содержания Pr.

Анализ перераспределения изотопных молекул показал, что практически для всех образцов преобладающим типом обмена является двухатомный, в связи с чем предполагается двухстадийный механизм обмена с участием поверхностных кислородных дефектов: 1)  $O_2 + ( )_{surf} \rightarrow O_{ads} + (O)_{surf}$ ; 2)  $O_{ads} + ( )_{surf} \rightarrow (O)_{surf}$ , при этом скорость второй стадии значительно выше, чем первой.

Работа поддерживалась грантами РФФИ-CNRS 05-03-34761 и INTASYSF 06-1000014-5773.

#### Литература:

- [1] He H., Dai H.X., Ng L.H., Wong K.W., Au C.T. // J. Catal. 2002. Vol. 206, P. 1.
- [2] Sadykov V.A., Frolova Y.V., Kriventsov V.V., Kochubei D.I., Moroz E.M., Zyuzin D.A., Potapova Y.V., Muzykantov V.S., et al. // Solid State Phenomena. 2007. Vol. 128, P. 239.
- [3] Sadykov V.A., et al. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2005. Vol. 835, P. 199.

**ПРИГОТОВЛЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ Ag/ВОПГ КАТАЛИЗАТОРОВ И  
ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНА**

Демидов Д.В., Просвирин И.П., Сорокин А.М., Бухтияров В.И.

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

*E-mail: [demidoff@catalysis.ru](mailto:demidoff@catalysis.ru)*

Методом термического напыления в вакууме была приготовлена серия модельных серебряных катализаторов с различными размерами частиц (от 2-3 нм до сплошной пленки). В качестве носителя использовали высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ) с гладкой поверхностью, а также предварительно обработанный с помощью аргоновой бомбардировки для создания поверхностных дефектов. Содержание и размер частиц серебра регулировали временем напыления и интенсивностью потока частиц металла к поверхности носителя. Для сравнения устойчивости к спеканию серебряных наночастиц, закрепленных на гладкой и дефектной поверхности, образцы катализаторов были обработаны в кислороде при температуре до 200 °С. Все образцы охарактеризованы методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Было показано, что серебряные наночастицы, закрепленные на дефектной поверхности ВОПГ, более устойчивы к спеканию, чем на гладкой поверхности носителя. С помощью методов *in situ* РФЭС и масспектрометрии было проведено тестирование каталитической активности образцов с разными размерами Ag частиц в реакции окисления этилена при давлении до 0,5 мбар. *In situ* эксперименты выполнены с использованием синхротронного излучения на станции BESSY II (Берлин, Германия). Взаимодействие смеси кислорода и этилена с поверхностью катализаторов приводит к образованию различных хемосорбированных кислородных форм, которые связаны как с серебром, так и с углеродом. Было показано, что наибольшую каталитическую активность в селективном окислении этилена до этиленоксида проявил образец, со средним размером частиц Ag около 40 нм.

**СОСТАВ И СТРУКТУРА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПРОДУКТОВ  
ВОССТАНОВЛЕНИЯ  $\text{HAuCl}_4$  СУЛЬФИДОМ НАТРИЯ В ВОДНЫХ  
РАСТВОРАХ ПО ДАННЫМ *EX-SITU* И *IN-SITU* МЕТОДОВ**

Лихацкий М.Н., Карачаров А.А., Михлин Ю.Л.

*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск*

[lixmax@icct.ru](mailto:lixmax@icct.ru)

За последние десятилетия наночастицы золота (НЧЗ) приобрели статус модельного объекта нанохимии. Доступность НЧЗ и некоторые особые свойства привели к их использованию в качестве катализаторов, детекторов, биомаркеров и т.д. При этом системы Au-S изучались преимущественно с точки зрения устойчивости гидросульфидных комплексов в условиях, приближенных к гидротермальным; интерес исследователей также привлекали плазмонное поглощение и связанные с ним усиленные поверхностью спектры КР у систем с малым начальным мольным отношением S/Au (0,6–1,2). Интересно, что рентгеноэлектронные спектры наночастиц сульфида золота, синтезированные по реакции обмена лигандов из комплексной соли  $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]$ , обнаруживают линию 4f Au, не смещенную относительно  $\text{Au}^0$ , а образование мелких, размером 3-5 нм наночастиц  $\text{Au}_2\text{S}$ , подтверждалось только методом ПЭМ. Целью настоящей работы было изучение состава и структуры наноразмерных продуктов восстановления  $\text{HAuCl}_4$  сульфидом натрия в водных растворах в диапазоне мольных отношений  $\text{Na}_2\text{S}/\text{HAuCl}_4$  0,5-5,0.

Гидрозоли, приготовленные при начальных мольных отношениях  $\text{Na}_2\text{S}/\text{HAuCl}_4$  0,5-2,0, в спектрах поглощения, записанных в диапазоне длин волн 300-1000 нм, содержат одну или две полосы плазмонного поглощения, что, наряду с данными ПЭМ и электронографии, указывает на металлический характер связи у синтезированных наночастиц. Повышение концентрации сульфида натрия вызывает образование светлокоричневых растворов, оптическое поглощение которых отличается экспоненциальным ростом в направлении уменьшения длин волн; подобные спектры ранее приписывались наночастицам сульфидов металлов группы IB. Кроме того, в случае образца, приготовленного при мольном отношении  $\text{Na}_2\text{S}/\text{HAuCl}_4$  3,0, обнаружено образование наночастиц из продуктов высушивания гидрозоля на углеродно-медной подложке под действием электронного пучка просвечивающего микроскопа.

Рентгеноэлектронные спектры Au 4f-линий, снятые при вакууме не хуже  $10^{-10}$  мБар с образцов, приготовленных в широком диапазоне мольных отношений  $\text{Na}_2\text{S}/\text{HAuCl}_4$ ,

## УД-II-4

весьма похожи друг на друга, и содержат лишь малые и сопоставимые по величине компоненты, отвечающие формам Au-S. В спектрах 2p-линий серы, при этом, преобладают компоненты, отвечающие полисульфидным формам. Однако, результаты подгонки спектров EXAFS L<sub>III</sub>-края поглощения золота, полученных с высушенных образцов, приготовленных аналогично образцам для РФЭС, но не подвергавшихся воздействию СВВ, показали, что с увеличением мольного отношения Na<sub>2</sub>S/HAuCl<sub>4</sub> доля связей Au-Au в первой координационной сфере золота уменьшается, а координационное число по сере увеличивается. Так, если продукт, синтезированный при отношении Na<sub>2</sub>S/HAuCl<sub>4</sub> 0,6 имеет кч по золоту ≈12, то при данном отношении равном 3,0 первая координационная сфера золота представлена только серой и не имеет примеси связей Au-Au. При этом длина связи S-Au, отвечающая наилучшей подгонке, составила 2,31-2,325 Å, что несколько больше расстояния S-Au, вычисленного из кристаллографических данных сульфида золота состава Au<sub>2</sub>S (2.174 Å). Последнее обстоятельство, на наш взгляд, обусловлено сильно разупорядоченным характером образующегося в растворе сульфида золота (I) [1].

Кроме того, в работе проведено сопоставление данных АСМ в полуконтактной моде на воздухе и в жидкости на образцах с малыми мольными отношениями Na<sub>2</sub>S/HAuCl<sub>4</sub>. Установлено, что изображения, полученные методом *in situ* (АСМ в жидкости) лучше, чем АСМ на воздухе коррелируют с положениями плазмонных максимумов поглощения и подтверждают гипотезу о связи плоских НЧЗ, получающихся среди прочих продуктов, при данных синтезах. Возможной причиной этого является кристаллизация электролитов при высушивании гидрозоля на поверхности наночастиц.

Работа выполнена при поддержке гранта ККФН 18G160 и гранта Научных Школ НШ2149.2008.3 (руководитель – Г.Л. Пашков).

Литература:

[1] *Mikhlin Yu., Likhatski M., Tomashevich Ye., Erenburg S., Trubina S. // To be published.*

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ СМЕШАННОГО  
АЛЮМОМАГНИЕВОГО ОКСИДА ИЗ ГИДРОКСИДНЫХ  
ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ МЕТОДОМ ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИИ**

Леонтьева Н.Н., Бельская О.Б., Дроздов В.А., Лихолобов В.А.

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

*E-mail: [n\\_n\\_leonteva@list.ru](mailto:n_n_leonteva@list.ru)*

Смешанные Al-Mg оксиды широко используются как ловушки для NO<sub>x</sub> [2] и катализаторы реакций конденсации, изомеризации олефинов, алкилирования кетонов и фенолов, селективного восстановления ненасыщенных кетонов и альдегидов и др. [1]. Кроме того, они являются перспективными основными носителями при синтезе нанесенных металлических катализаторов в первую очередь для процессов селективного гидрирования [3, 4].

Как правило, в качестве предшественников смешанных Al-Mg оксидов используются слоистые двойные гидроксиды типа гидротальцита. При этом кислотно-основные свойства оксидов, их текстурные и структурные характеристики во многом определяются химическим составом двойных гидроксидов и условиями их терморазложения.

Объектами исследования в данной работе являлись алюмомагниево-слоистые гидроксиды, которые при постоянном соотношении Al/Mg отличались природой межслоевых анионов. Были изучены процессы термических превращений гидротальцита, содержащего карбонатные противоионы (ГТ-СО<sub>3</sub>), и «активированного» гидротальцита с гидроксильными противоионами (ГТ-ОН).

Для охарактеризования исходных алюмомагниево-слоистых гидроксидов были использованы методы рентгенофазового (РФА) и термического анализа. По данным РФА, регидратация смешанного оксида AlMgO<sub>x</sub>, полученного прокаливанием ГТ-СО<sub>3</sub> при 600 °С, привела к восстановлению слоистой структуры материала (образование ГТ-ОН) с некоторыми структурными искажениями относительно исходного гидротальцита.

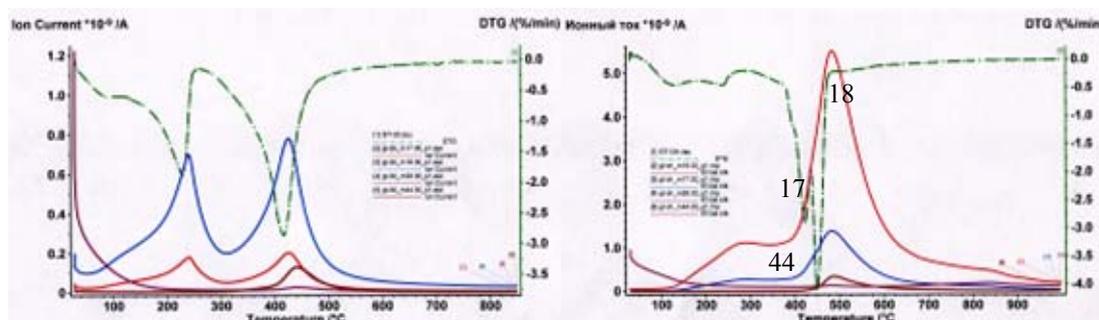


Рис. 1. Результаты термического анализа носителей ГТ-СО<sub>3</sub> и ГТ-ОН с масс-спектрометрическим анализом продуктов терморазложения.

## УД-II-5

Термическое поведение использованных слоистых материалов ГТ-СО<sub>3</sub> и ГТ-ОН в диапазоне 30-900 °С характеризуется двумя областями потери массы (рис. 1) в близких температурных диапазонах. Согласно результатам масс-спектрометрического анализа выделяющихся продуктов, первая область при температуре ниже 300 °С связана с потерей физически адсорбированной и межслоевой (структурной) воды, вторая – 300-500 °С является результатом дегидроксилирования гидроксидных слоев и удаления компенсирующих заряд анионов.

В качестве основного метода исследования процессов формирования оксидной фазы из гидроксидных предшественников был использован метод терморентгенографии. Этот метод позволяет исследовать термически метастабильные фазы *in situ*. Такие фазы, как правило, невозможно обнаружить при традиционных дифракционных измерениях, когда процессы термоактивации образца (нагревание и охлаждение) и рентгеновские исследования разнесены во времени.

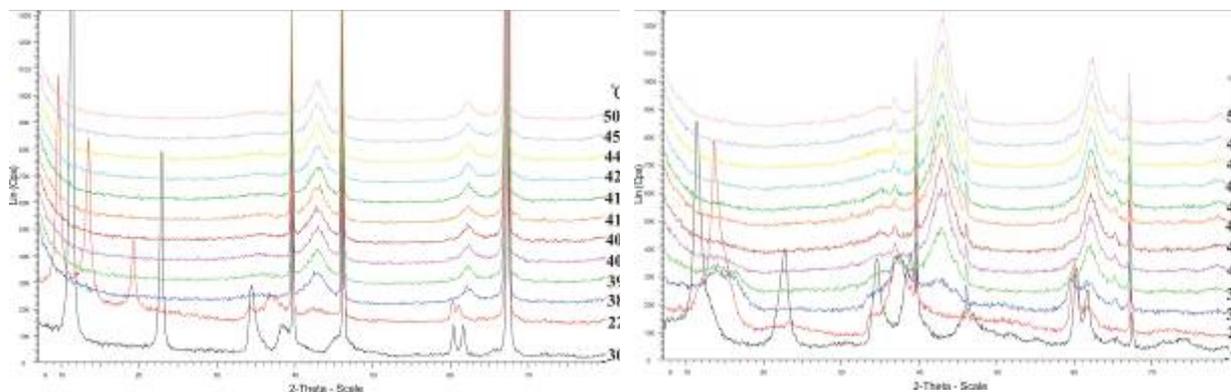


Рис. 2. Результаты терморентгенографического анализа носителей ГТ-СО<sub>3</sub> и ГТ-ОН.

Установлено что, отличие в низкотемпературных (диапазон температур от 100÷380 °С) фазовых переходах приводит к тому что, образец ГТ-ОН обладает более высокой термостабильностью и способностью к образованию низкотемпературной шпинели по сравнению с образцом ГТ-СО<sub>3</sub>.

### Литература:

- [1] C.N. Perez, C.A. Perez, C.A. Henriques, J.L.F. Monteiro. Applied Catalysis A: General 272 (2004) 229-240.
- [2] B.A. Silletti, R.N. Adams, S.M. Sigmon, A. Nikolopoulos, J.J. Spivey, H.H. Lamb. Catalysis Today 114 (2006) 64-71.
- [3] F.M. Cabello, D. Tichit, B. Coq, A. Vaccari, N.T. Dung. Journal of Catalysis 167, 142-152 (1997).
- [4] D. Tichit, R. Durand, A. Rolland, B. Coq, J. Lopez, P. Marion. Journal of Catalysis 211, 511-520 (2002).

**РОЛЬ ГИДРОФИЛЬНЫХ И ГИДРОФОБНЫХ СВОЙСТВ МАТРИЦЫ SiO<sub>2</sub> ПРИ  
ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ АКТИВНОГО КАТАЛИЗАТОРА  
ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ГЛИКОЛЯ**

Пак И.К., Магаев О.В., Изаак Т.И., Павлова О.С., Крейкер А.А., Князев А.С.,  
Водянкина О.В., Курина Л.Н.

*Томский государственный университет, Томск*

*E-mail: [mov\\_26@mail.ru](mailto:mov_26@mail.ru)*

Парциальное окисление спиртов в карбонильные соединения в промышленности реализуется на катализаторах подгруппы меди. Наибольшей селективностью в процессе парциального окисления гликоля обладает серебряный поликристаллический катализатор. Однако все известные Ag катализаторы имеют достаточно короткий срок службы и низкие показатели по селективности превращения спирта, в основном за счет процессов углеотложения и отравления поверхности, а также спекания активного компонента. На данный момент известно достаточное количество композиционных сочетаний серебра реализованных с целью увеличения активности и срока его службы.

Реализация новых подходов к формированию активных каталитических систем актуальна на сегодняшний день и требует привлечение достаточно обширного комплекса физико-химических исследований, четкой детализации, моделирования и прогнозирования.

В настоящей работе рассмотрен один из аспектов формирования активного катализатора синтеза глиоксаля на основе диоксида кремния, полученного золь-гель методом [1] и его анализ комплексом физико-химических методов исследования. В ранних работах авторов приведена активность полученного катализатора и его сравнение с серебряным поликристаллическим катализатором в процессе парциального окисления гликоля. Кроме того показаны преимущества системы полученной золь-гель методом, поэтому мы не заостряем своего внимания на обсуждении каталитических данных и выборе оптимального варианта химического состава катализатора.

При рассмотрении физико-химического состава золь-гель катализатора установлено, что в процессе его формирования и текстурирования образуется мезопористая силикатно-фосфатная матрица/система (Si<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>; Si<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O; SiO<sub>2</sub>) с распределенными в ней частицами серебра размерами 5 – 20 нм, что доказано методами ПЭМ ВР, РЭМ, РФА, РФЭС. Методом ЭСДО показан механизм формирования наночастиц металла

## УД-II-6

(Ag) в процессе взаимодействия катализатора с реакционными средами различного (окислительно-восстановительного) состава.

Также установлено наличие свободных полифосфатных образований в мезопористой матрице, прочно стабилизированных силикатно-фосфатным каркасом, что предотвращает спекание наноразмерных частиц серебра. При этом в процессе окислительно-восстановительного взаимодействия поверхности катализатора с реакционной средой устанавливается определенное динамическое равновесие, между наноразмерным металлическим серебром на активной поверхности и его ионным состоянием в объеме катализатора.

Роль гидрофильных и гидрофобных свойств поверхности  $\text{SiO}_2$  в формировании активной каталитической системы определена и изучена методами ИК-спектроскопии и методом термопрограммированной десорбцией воды (ТПД). По данным ИК-спектроскопии установлено, что в процессе формирования силикатно-фосфатных фаз важно наличие функциональных гидроксильных групп диоксида кремния. Методом ТПД при исследовании ряда технических силикагелей и ксерогелей полученных золь-гель способом изучена гидрофильная составляющая систем, способствующая закреплению свободного полифосфата в матрице катализатора, а так же формированию изоморфных фаз силикатно-фосфатной природы. Гидрофобизация поверхности диоксида кремния, реализованная путем отжига  $\text{SiO}_2$  в токе кислорода при  $850\text{ }^\circ\text{C}$  способствует потере активного компонента и свободного полифосфата в матрице катализатора в процессе парциального окисления гликоля в глиоксаль. Полученные данные хорошо согласуются с каталитическими экспериментами, а также физико-химическими методами: ИК-спектроскопии, РФЛА, ЭСДО.

*Работа выполнена при поддержке проекта ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» (госконтракт № 02.523.12.3023). Исследования проводились с привлечением оборудования ЦКП СКИ ТГУ.*

Литература:

[1] Водянкина О.В., Князев А.С., Магаев О.В., Изаак Т.И. Катализатор для синтеза глиоксаля и способ синтеза глиоксаля. Патент РФ № 2340395, МКИ В01J 23/50, С07С 47/127, заявл. 25.04.2007, опубл. 10.12.2008.

## **УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

**СЕКЦИЯ IV. НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОРОДНЫХ  
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СИСТЕМ, ТВЕРДОПОЛИМЕРНЫЕ  
ЭЛЕКТРОЛИТЫ И МЕМБРАНЫ**

**КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ КИСЛОРОДНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ И ФАЗОВОЙ  
СТАБИЛЬНОСТЬЮ ОКСИДА СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА**

Иванов М.Г., Шмаков А.Н.<sup>1</sup>, Цыбуля С.В.<sup>1</sup>, Подъячева О.Ю.

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

<sup>1</sup>*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

[mr.ivanov@ngs.ru](mailto:mr.ivanov@ngs.ru)

Оксиды со структурой перовскита, благодаря смешанной электронно-ионной проводимости, представляют интерес для химической промышленности, катализа и энергетики. Использование мембран со смешанной электронно-ионной (кислородной) проводимостью позволяет получать в результате сепарации из воздуха чистый кислород, который представляет интерес во многих областях. В частности, позволяет получать важнейший продукт реформинга метана, синтез-газ ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) [1-3]. В дальнейшем из смеси  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  можно выделять чистый водород, используя протонные проводники [4]. В данной работе рассмотрена связь эффекта кислородной проводимости с фазовыми превращениями, происходящими в оксиде со структурным типом перовскита.

Составы  $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-z}$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ ) со структурой перовскита были синтезированы керамическим способом. Образцы являются поликристаллическими с размерами областей когерентного рассеяния порядка 100 нм. Было обнаружено, что при нагреве образцов  $x=0.2, 0.3$ , в вакууме в области температур 400–800 °С на порошковых рентгенограммах высокого разрешения, полученных с применением синхротронного излучения (СИ), наблюдается фазовое превращение, которое заключается в появлении второй фазы, имеющей ту же группу симметрии  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ , что и первая фаза перовскита, но отличный параметр элементарной ячейки. В данном эксперименте образец после нагрева в вакууме охлаждался до комнатной температуры и извлекался на атмосферу. Затем проводилась съёмка на прецизионном дифрактометре с применением СИ. В охлаждённом образце сохраняется практически та же концентрация кислородных вакансий, что и в нагретом, из-за низкой концентрации кислорода при данном давлении  $p_{\text{O}_2}$ , а кроме того, исключается тепловой вклад в термическое расширение. На рис. 1 приведены значения параметров элементарной ячейки образцов  $x=0.2, 0.3$ , охлаждённых после прогрева в вакууме ( $p_{\text{O}_2} \approx 10^{-7}$  и  $10^{-6}$  бар для  $x=0.2$  и  $0.3$  соответственно). Для фаз 1 данных образцов параметр элементарной ячейки остается практически неизменным с точностью оцениваемых

погрешностей и близким к значениям параметров при комнатной температуре, в то время как для фазы 2 наблюдается постоянный рост. Более того, расслоение образца на фазы происходит при температуре около 400 °С, при этой же температуре наблюдается начало выхода кислорода из структуры, согласно предыдущим данным по термогравиметрии. На основании этих данных можно сделать вывод о том, что фаза 2 имеет большой дефицит по кислороду и именно благодаря ей осуществляется транспорт кислорода. Анализ соотношения интенсивностей рефлексов, относящихся к фазам 1 и 2 дал значение энергии активации процесса образования кислородной вакансии  $\approx 0.6$  эВ.

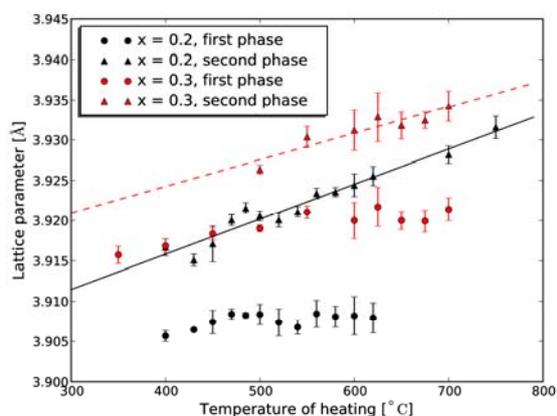


Рис 1. Параметры элементарной ячейки двух фаз для образцов  $x=0.2, 0.3$

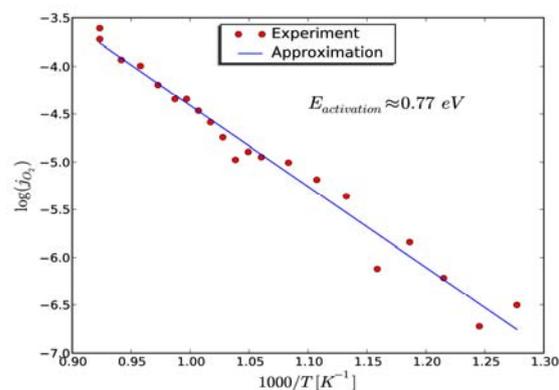


Рис 2. Температурная зависимость кислородного потока через мембрану  $x=0.1$

На рис. 2 показано поведение кислородного потока через мембрану  $x=0.1$ . Значение энергии активации, полученное из данных кислородной проводимости для данного ряда образцов, близко к значению, полученному из анализа концентраций двух фаз.

Установлено, что выход кислорода из структуры рассмотренных перовскитоподобных оксидов сопровождается расслоением образца на две фазы с различным содержанием кислорода. Работа выполнена при финансовой поддержке Междисциплинарного проекта СО РАН № 82.

#### Литература:

- [1] *Sammels A.F et. al.* // Cat. Today 2000. Vol. 56. P. 325-328.
- [2] *Hendriksen P. V. et. al* // Cat. Today 2000. Vol. 56. P. 283-295.
- [3] *Bouwmeester H.J.M.* // Cat. Today 2003. Vol. 82. P.141-150.
- [4] *Hitoshi Takamura* // [http://ceram.material.tohoku.ac.jp/~takamura/research\\_opm\\_e.html](http://ceram.material.tohoku.ac.jp/~takamura/research_opm_e.html)

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ СО СМЕШАННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

Зарубина В.И.<sup>1,2</sup>, Павлова С.Н.<sup>2</sup>, Харламова Т.С.<sup>2</sup>, Садыков В.А.<sup>1,2</sup>, Кригер Т.А.<sup>2</sup>,  
Аликина Г.М.<sup>2</sup>, Музыкантов В.С.<sup>2</sup>, Рогов В.А.<sup>1,2</sup>, Беляев В.Д.<sup>2</sup>, Уваров Н.Ф.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

<sup>2</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

<sup>3</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск*

[zarubina@catalysis.ru](mailto:zarubina@catalysis.ru)

Наноконпозиты со смешанной кислород-электронной проводимостью на основе оксидов со структурой перовскита и флюорита являются перспективными материалами для получения кислородпроводящих мембран и катодов для среднетемпературных твердо-оксидных топливных элементов. В связи с этим актуальной проблемой является разработка методов синтеза таких наноконпозитов, стабильных как в окислительных, так и восстановительных условиях.

Целью настоящей работы является синтез наноконпозитов состава 50%  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3(\text{LSFN}_x)$ +50% $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}(\text{GDC})$  и исследование физико-химических и транспортных свойств этих систем.

Композиты готовили путем ультразвуковой диспергации смеси порошков перовскита и флюорита, синтезированных по методу Пекини, в изопропанолe с добавлением ПАВ. Полученные композиты сушили на воздухе и прокаливали при 700-1370 °С. Образцы характеризовали с использованием комплекса физико-химических методов: рентгенофазового анализа (РФА), электронной микроскопии (ЭМ), термопрограммированного восстановления (ТПВ)  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$ , термопрограммированной десорбции (ТПД) и изотопного обмена кислорода, термогравиметрических измерений коэффициента диффузии кислорода.

Согласно РФА и ЭМ полученные композиты, главным образом, содержат наноразмерные частицы перовскита и флюорита. Структурные особенности этих фаз зависят от состава исходного перовскита и температуры прокаливания. Сдвиг дифракционных пиков перовскита и флюорита (РФА) и данные ЭМ с элементным составом свидетельствуют о перераспределении элементов между фазами при повышении температуры спекания, при этом происходит формирование межфазных границ вследствие срастания их решеток.

Подвижность поверхностного/объемного кислорода в нанокompозитах и его реакционная способность зависят от состава  $LSFN_x$  и повышаются с ростом температуры отжига, но во всех случаях транспортные характеристики кислорода нанокompозита значительно выше по сравнению с индивидуальными  $LSFN_x$  and GDC.

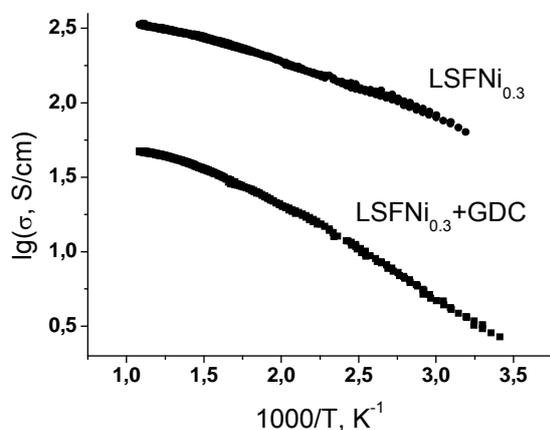


Рис. 1. Общая проводимость для нанокompозитов  $LSFN_{0.4}+GDC$  и  $LSFN_{0.3}+GDC$ , прокаленных при  $1330\text{ }^{\circ}\text{C}$

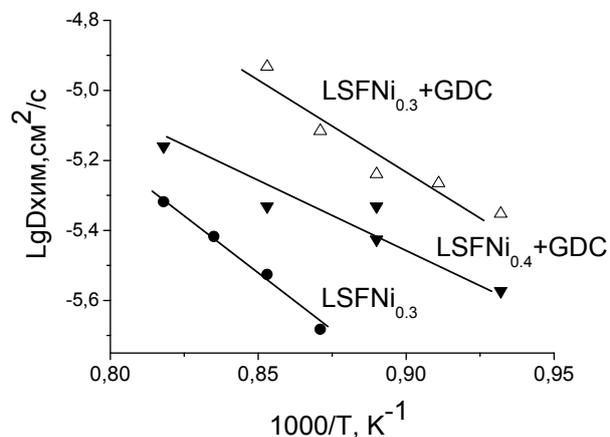


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента химической диффузии кислорода для таблеток композитов и перовскита, прокаленных при  $1370\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Можно предположить, что увеличение подвижности кислорода в нанокompозите обусловлено сопряжением ионного и электронного потоков на межфазных границах его компонентов. Общая проводимость нанокompозитов, согласно данным импедансометрии, обусловлена, главным образом, электронной проводимостью  $LSFN_x$ .

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

SrFe<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>3-z</sub> ПЕРОВСКИТОВСавинская О.А.<sup>1</sup>, Немудрый А.П.<sup>1</sup>, Надеев А.Н.<sup>2</sup>, Цыбуля С.В.<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск[nouvelle84@gmail.com](mailto:nouvelle84@gmail.com)

Нестехиометрические ферриты щелочно- и редкоземельных металлов со структурой перовскита ABO<sub>3-z</sub> обладают высокой смешанной кислород/электронной проводимостью и являются перспективными материалами для создания кислород проницаемых мембран [1]. Известно, что феррит стронция SrFeO<sub>3-z</sub> проявляет высокие транспортные свойства, однако, в среде с низким парциальным давлением кислорода (P<sub>O2</sub> < 100 Па) происходит изменение содержания кислорода (3-z → 2.5), а при температурах ниже фазового перехода «беспорядок-порядок» (T<sub>c</sub> ~ 850 °C) – упорядочение кислородных вакансий с образованием соединения SrFeO<sub>2.5</sub>, имеющего ромбическую структуру браунмиллерита. Высокотемпературное поведение системы SrFeO<sub>3-z</sub> изучено в ряде работ, однако данные по структурно-фазовым переходам противоречивы.

Целью данной работы являлось детальное исследование фазовых переходов и структуры высокотемпературных фаз, влияние содержания кислорода на строение фаз в системе SrFe<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>3-z</sub> (0 ≤ x ≤ 0.5), что необходимо для выбора адекватной модели кислородного транспорта в мембранных материалах в рабочих условиях каталитического реактора. Синтезированные соединения SrFe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3-z</sub> (M = Mo) были исследованы с помощью рентгенофазового анализа, высокотемпературной рентгенографии при различных парциальных давлениях кислорода, термогравиметрии, мессбауэровской спектроскопии, микроскопии высокого разрешения.

Замещение катионов железа 4+/3+ на более высоковалентные катионы Мо 6+ в феррите стронция приводит к сужению интервала 2.5+1.5x ≤ 3-z ≤ 3 за счет отклонения кислородной стехиометрии от состава браунмиллерита (3-z = 2.5), что определяет специфику фазовых переходов для Мо-содержащих материалов. Так in situ дифракционные измерения в высокотемпературной камере в вакууме для феррита стронция показывают последовательное формирование вакансионно-упорядоченных фаз, вплоть до ромбической структуры браунмиллерита и сохранение упорядочения кислородных вакансий, вплоть до T=1200 °C (рис. 1). Для феррита стронция,

допированного молибденом, нагревание в вакууме приводит к возникновению уширенных сверхструктурных рефлексов (рис. 2), образование которых согласно данным микроскопии высокого разрешения и мессбауэровской спектроскопии связано с формированием браунмиллеритных доменов, разориентированных в различных направлениях. Образование нанодоменов, по-видимому, связано с расслоением твердых растворов  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2.5+1.5x}$ : при этом внутри доменов кислородные вакансии образуют браунмиллеритную сверхструктуру, в то время как на междоменных границах выпадают  $\text{Mo}^{6+}$  и избыточные ионы кислорода, которые блокируют рост доменов  $\text{SrFeO}_{2.5}$ .

Характерной особенностью *in situ* дифракционных картин образцов нагретых на воздухе является появление около  $800\text{ }^\circ\text{C}$  дополнительного рефлекса. Появление данного рефлекса, как было показано при исследовании твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ , связано с упорядочением вакансий в виде планарных дефектов (аналогичных тетраэдрическим слоям в браунмиллерите) случайным образом распределенных в матрице [2].

Таким образом, при повышении концентрации вакансий, образующихся при высоких температурах и понижении парциального давления кислорода, происходит их упорядочение сначала с образованием случайно распределенных планарных дефектов – тетраэдрических слоев (на воздухе), а затем упорядочения тетра-слоев в браунмиллерито-подобные структуры OTOTOT, (в вакууме). Стабильность вакансионно-упорядоченных фаз возрастает с ростом концентрации вакансий, в результате, даже при высоких температурах для перовскитов с низким содержанием допанта ( $x < 0.1$ ) происходит формирование наноструктурированных фаз. Сохранение структурированности образцов на наноразмерном уровне вплоть до температур  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  является фактором, который необходимо учитывать при изучении кислородной проводимости и каталитической активности нестехиометрических перовскитов.

#### Литература:

- [1] *Bouwmeester H.J.M., Gellings P.J.* Dense ceramic membranes for oxygen separation. The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry. Enschede. CRC Press. 1996. P.482-542.
- [2] *Cherepanova S.V., Tsybulya S.V., Kryukova G.N., Isupova L.A. & Bente K.* // Book of Abstracts of International Conference on Perovskites (Dübendorf: Switzerland). 2005. P. 12.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ТВЁРДОПОЛИМЕРНЫХ  
ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ И ИХ  
ИСПЫТАНИЯ В МЕТАНОЛЬНОМ ТОПЛИВНОМ ЭЛЕМЕНТЕ**

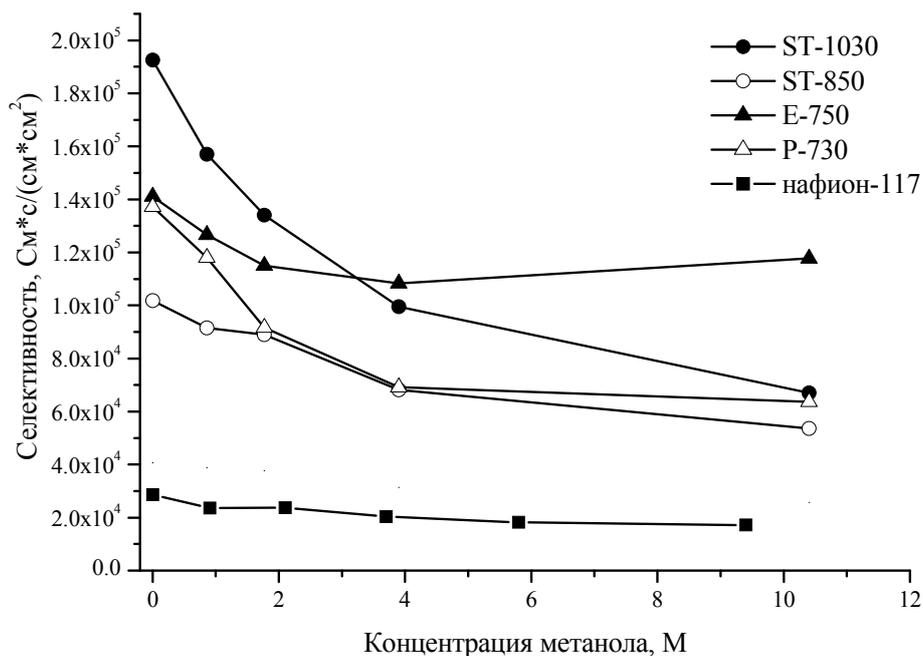
Кривобоков И.М., Грибов Е.Н., Окунев А.Г.

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

[kim@catalysis.ru](mailto:kim@catalysis.ru)

Основными проблемами топливных элементов прямого окисления метанола (ТЭПОМ) являются низкая активность и стабильность работы каталитического слоя, а также диффузия ("кроссовер") метанола через твердополимерную протонпроводящую мембрану (ТПМ) от анода к катоду, что приводит к непроизводительной потере топлива и снижению удельной мощности ТЭПОМ. В настоящее время наиболее используемыми в ТЭПОМ являются перфторированные сульфокислотные мембраны типа Нафион, обладающие высокой протонной проводимостью (до 100 мСм/см), высокой химической и термической стабильностью (благодаря перфторированному каркасу) и механической прочностью. Но такие их недостатки как высокая проницаемость по метанолу, и высокая стоимость вынуждают исследователей разрабатывать альтернативные виды ТПМ.

В данной работе проведено комплексное исследование и сравнение транспортных и сорбционных свойств коммерческих мембран различной химической природы на примере перфторированной мембраны Нафион-117 (DuPont) и мембран на основе углеводородных сульфокислотных полимеров (Fumatech), таких как полисульфон, поли(эфир эфир кетон) и поли(фталазинон эфир кетон). Исследовано влияние концентрации метанола на их проницаемость по метанолу, протонную проводимость и сорбционные свойства. Обнаружено, что значения проницаемости углеводородных мембран по метанолу практически не зависят от концентрации метанола в интервале 0-10 М и во много (до 18) раз ниже проницаемости коммерческой перфторированной мембраны Нафион-117. Обнаружено, что протонная проводимость углеводородной мембраны на основе поли(эфир эфир кетона) с ростом концентрации метанола до 10 М практически не меняется и остается на уровне 20-30 мСм/см, тогда как проводимость остальных мембран значительно снижается.



**Рис. 1.** Зависимость селективности мембран от концентрации метанола.

Высокие селективности (в 3-6 раз выше селективности мембраны нафион-117) углеводородных мембран, определенные как отношение протонной проводимости к проницаемости по метанолу, позволяют предположить о преимуществе их использования в ТЭПОМ по сравнению с мембраной нафион (Рис.1). Для подтверждения данной гипотезы на основе данных материалов изготовлены мембран-электродные сборки, и исследованы их поляризационные кривые в ТЭПОМ в широком интервале концентраций метанола.

## КОБАЛЬТБОРИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПОРТАТИВНЫХ ИСТОЧНИКОВ ВОДОРОДА

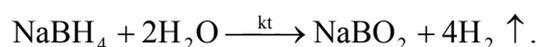
Озерова А.М., Нецкина О.В., Комова О.В., Симагина В.И., Келлерман Д.Г.<sup>1</sup>

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

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург*

[ozerova@catalysis.ru](mailto:ozerova@catalysis.ru)

Развитие и широкое применение портативных топливных элементов невозможно без разработки и внедрения экономичных и безопасных генераторов водорода. В литературе предложены различные технологии хранения и получения водорода. Среди них процесс каталитического гидролиза боргидрида натрия считается перспективным методом получения водорода для обеспечения работы портативных топливных элементов [1]:



На сегодняшний день идет интенсивный поиск активных и стабильных катализаторов гидролиза  $\text{NaBH}_4$ . В литературе представлена информация о высокой активности различных каталитических систем на основе металлов платиновой группы [2]. Однако высокая стоимость данных катализаторов инициировала исследования по созданию каталитических систем, несодержащих благородные металлы. Среди них наиболее активными являются катализаторы на основе кобальта [3].

Данная работа посвящена исследованию каталитических свойств кобальтборидных систем, формирующихся в реакционной среде процесса гидролиза  $\text{NaBH}_4$  из солей кобальта и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Установлено, что активность солей кобальта определяется химической природой аниона и обусловлена формированием активной фазы  $\text{Co}_x\text{B}$ . Термообработка солей кобальта при  $500^\circ\text{C}$ , сопровождающаяся образованием фазы  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , приводит к увеличению скорости выделения  $\text{H}_2$ . Показано, что природа соли, выбранной для синтеза  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , влияет как на его активность, так и на физико-химические свойства, исследованные методами РФА, ИК-спектроскопии и ТПВ водородом. Обнаружено, что в реакционной среде структура  $\text{Co}_3\text{O}_4$  разрушается с образованием высокоактивной фазы. Данная фаза по данным химического анализа содержит  $\text{Co}$  и  $\text{B}$ , является рентгеноаморфной и, как и в случае боридов кобальта, полученных из солей, проявляет ферромагнитные свойства, что позволило успешно применить метод изучения магнитной восприимчивости для исследования ее состава и

кинетики образования. Установлена зависимость между активностью образцов  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и ферромагнитными свойствами каталитической системы, формирующейся в среде  $\text{NaBH}_4$ .

Полученные результаты позволили предложить подходы к синтезу активных макроструктурированных кобальтсодержащих катализаторов гидролиза боргидрида натрия для портативных генераторов водорода.

Литература:

- [1] *Amendola S.C., Sharp-Goldman S.L., Janjua M.S., Kelly M.T., Petillo P.J., Binger M.* // J. Power Sources. 2000. – Vol. 85. P. 186-189.
- [2] *Simagina V.I., Storozhenko P.A., Netskina O.V., Komova O.V., Odegova G.V., Larichev Y.V., Ishchenko A.V., Ozerova A.M.* // Catalysis Today. 2008. Vol. 138. P. 253-259.
- [3] *Komova O.V., Simagina V.I., Netskina O.V., Kellerman D.G., Odegova G.V., Ishchenko A.V., Rudina N.A.* // Catalysis Today. 2007. – Vol. 138. P. 260-265.

## КОМПОЗИТНЫЙ УГЛЕРОД-МИНЕРАЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЗАДАЧ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ МЕТОДОМ КОРОТКОЦИКЛОВОЙ, БЕЗНАГРЕВНОЙ АДСОРБЦИИ

Воденников А.Н.

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

[qvan@catalysis.ru](mailto:qvan@catalysis.ru)

Метод короткоциклового, безнагревной адсорбции (КБА) основан на различной адсорбции газов при разных давлениях. Используется для разделения смесей газов, в частности воздуха с целью получения отдельных газов (азота, кислорода), достаточно чистых для практического применения (до 95%). При малых объемах производства (до 6000 л/ч) более выгоден и менее энергозатратен, чем криогенный способ получения газов.

Селективность разделения газов в данном методе зависит от параметров цикла установки КБА (времени стадий, изменения давления) и от адсорбента, который используется для разделения. Известно, что для выделения кислорода из воздуха используются цеолиты типа NaX, для выделения азота и углекислого газа – углеродные молекулярные сита (УМС) различных марок. В настоящее время производство углеродных молекулярных сит в промышленности России представлено незначительно, поэтому стоит задача поиска перспективных углеродных сорбентов.

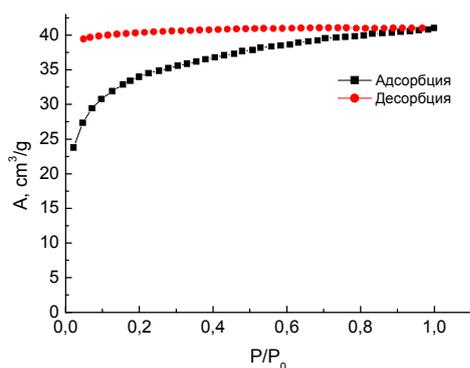


Рис. 1. Изотерма адсорбции азота 77К УММС.

Исследования показали, что углерод-минеральные молекулярные сита (УММС, CSMS), синтезированные путем полимеризации фурфуролового спирта (ФС) в присутствии тетраэтилсилана (ТЭОС) с разным соотношением ФС/ТЭОС при комнатной температуре, имеют серьезные перспективы в задачах разделения газов. В качестве катализатора реакции полимеризации ФС использовали серную кислоту ( $H^+$ ). Для обеспечения протекания реакции смесь нагревали до 80 °С, затем сушили в токе воздуха при 300 °С. Далее образцы прокачивали при 750 °С в токе аргона с целью карбонизации. Измерение изотерм низкотемпературной адсорбции азота при 77К (Рис.1) показало неравновесный характер адсорбции в стандартных условиях

измерений. Это указывает на режим активированной диффузии в порах, что объясняется присутствием в образцах узкого набора микропор по размерам, близким размеру молекулы азота. Измерены изотермы адсорбции азота и углекислого газа при 25 °С (Рис. 2). Согласно этим данным, наблюдается молекулярно-ситовой эффект, выражающийся в различии адсорбционной емкости материалов для разных газов: при 1 атм образцы сорбируют до 4,5 нсм<sup>3</sup>/г азота и 1,5 нсм<sup>3</sup>/г углекислого газа.

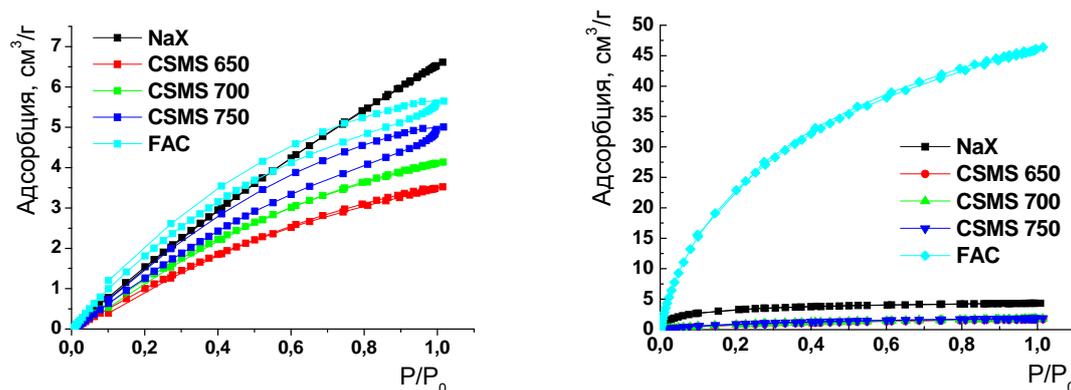


Рис. 2. Изотермы адсорбции азота (слева) и углекислого газов (справа) при 298К на УММС.

Данные приведены в сравнении с промышленным силикатным образцом типа NaX и углеродным материалом (FAC) на основе фурфуролового спирта, полученного при условиях получения УММС. По приведенным данным были рассчитаны коэффициенты разделения азот – углекислый газ на данных материалах (Табл.1.).

Табл. 1. Коэффициенты разделения газов при 1 атм для адсорбции газов при 298К.

Materials	N <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> ratio
NaX	1,5
CSMS 650	2,1
CSMS 700	2,3
CSMS750	2,7
FAC	0,12

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ  
Pt-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ  
ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Воропаев И.Н., Симонов П.А., Романенко А.В., Холодович А.Н.

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

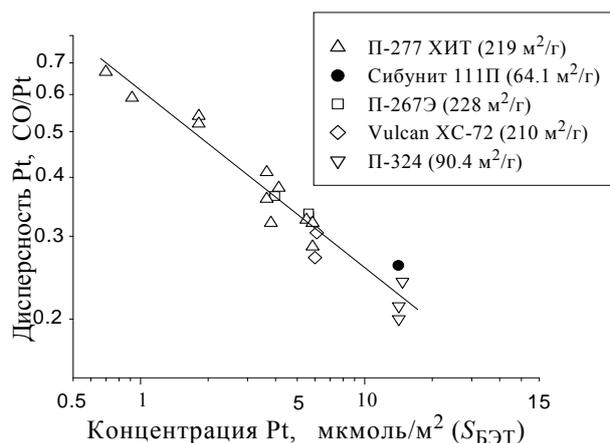
[voropaev.nsu@gmail.com](mailto:voropaev.nsu@gmail.com)

Низкотемпературные топливные элементы (ТЭ) с полимерным протонопроводящим электролитом рассматриваются как альтернатива существующим источникам энергии. Важной составляющей таких ТЭ являются Pt-электрокатализаторы с высоким, до 60 вес.%, содержанием благородного металла и развитой удельной поверхностью активного компонента. Последнее достигается за счет его диспергирования на поверхности углеродных носителей (УН). Большинство известных методик приготовления дисперсных катализаторов с высоким содержанием платины представляются нетехнологичными, поскольку требуют использования дефицитных реагентов, органических растворителей или высокоразбавленных водных растворов.

Настоящая работа посвящена исследованию закономерностей формирования активного компонента Pt-содержащих катализаторов при гидролитическом осаждении платины на поверхность УН с целью создания эффективной методики приготовления катализаторов с содержанием металла 10-60 вес.%.

С использованием традиционных жидкофазных восстановителей ( $C_2H_4(OH)_2$ ,  $H_2SO_3$ ,  $NaOOSH$ ,  $N_2H_4$ ) и щелочных агентов ( $Na_2CO_3$ ,  $NaOH$ ) методом осаждения платины из  $H_2PtCl_6$  на поверхность угля синтезирована представительная серия катализаторов Pt/C. Оказалось, что, при прочих равных условиях, более высокой дисперсностью частиц платины обладают катализаторы, приготовленные с использованием  $NaOOSH$  в качестве восстановителя и  $Na_2CO_3$  в качестве щелочного агента. Оптимизированы основные параметры процесса синтеза Pt/C, а именно: температура осаждения, электролитный состав раствора  $H_2PtCl_6$ , способ осуществления его контакта с суспензией УН и соотношение  $H_2PtCl_6/Na_2CO_3/NaOOSH$ .

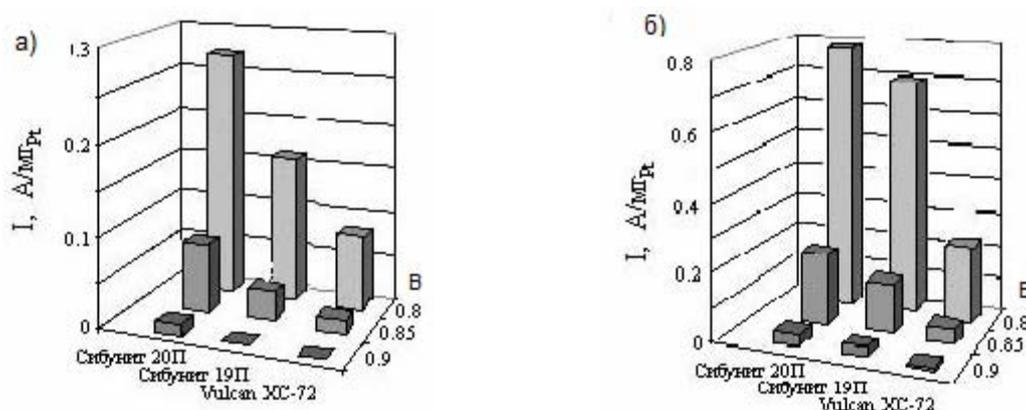
Изучена зависимость дисперсности катализаторов, приготовленных в «оптимальных» условиях, от поверхностной концентрации нанесённой Pt, кристаллической структуры и текстурных свойств УН. Показано, что в случае химически немодифицированных углей зависимость дисперсности активного компонента от его поверхностной концентрации может быть представлена универсальной кривой независимо от природы УН, его текстурных свойств и кристаллической структуры (рис. 1).



**Рис. 1.** Логарифмическая анаморфоза зависимости дисперсности катализаторов Pt/C от поверхностной концентрации платины, нанесённой на различные сажи и Сибунит.

адсорбции  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  и последующем их росте при осаждении ионов платины из раствора при действии щёлочи и восстановителя.

Исследована активность полученных катализаторов в составе катода в низкотемпературных ТЭ с протонопроводящим электролитом. Показано, что удельная активность платины, нанесённой на УН семейства Сибунит с  $S_{\text{БЭТ}} = 292 \text{ м}^2/\text{г}$ , выше активности платины, нанесённой на сажу Vulcan XC-72, в 4 раза в кислороде и в 6 раз – на воздухе (рис. 2). Обнаруженный эффект объяснён различиями в пористой структуре этих УН и гидрофобно-гидрофильными свойствами их поверхности.



**Рис. 2.** Удельная активность Pt в катодных катализаторах на основе различных УН в зависимости от напряжения на водородно-воздушном (а) и водородно-кислородном (б) ТЭ. Для приготовления анода использован коммерческий образец 40%Pt/C (E-ТЕК).

Авторы выражают благодарность Г. Кайзеру за проведение тестирования катализаторов в ячейке низкотемпературного ТЭ с протонопроводящим электролитом. Работа выполнена при финансовой поддержке проекта EU-FP6 "International Partnership for a Hydrogen Economy for GENeration of New Ionomer membranEs (IPHE-GENIE)".

## **УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

**СЕКЦИЯ V. НАНОМАТЕРИАЛЫ В НЕФТЕХИМИИ,  
КАТАЛИТИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ ТОПЛИВ И  
ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ**

**ОПТИМИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ  
СИСТЕМЫ NiO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> КАК КАТАЛИЗАТОРА  
ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА**

Булучевский Е.А., Лавренов А.В., Моисеенко М.А., Дроздов В.А.,

Арбузов А.Б., Гуляева Т.И.

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

*E-mail: [bulu@ihcp1.oscsbras.ru](mailto:bulu@ihcp1.oscsbras.ru)*

Благодаря разработке новых способов получения этилена из природного газа, процесс его олигомеризации с получением изоалкенов в настоящее время может рассматриваться как одна из важных ступеней синтеза моторных топлив по технологиям «газ в жидкость». Перспективными катализаторами олигомеризации этилена могут служить твердые бифункциональные системы, содержащие катионы никеля и одновременно имеющие развитые кислотные свойства.

В данной работе в качестве кислотного носителя для катализатора олигомеризации этилена предложено использовать боратсодержащий оксид алюминия. В задачи исследования входили: оптимизация содержания NiO в системе NiO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с точки зрения ее каталитической активности; установление влияния содержания NiO на текстурные и кислотные свойства катализатора, а также на химическое состояние никеля в его составе; определение возможности высокоселективной олигомеризации этилена на катализаторе NiO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в жидкие алкены C<sub>5+</sub>.

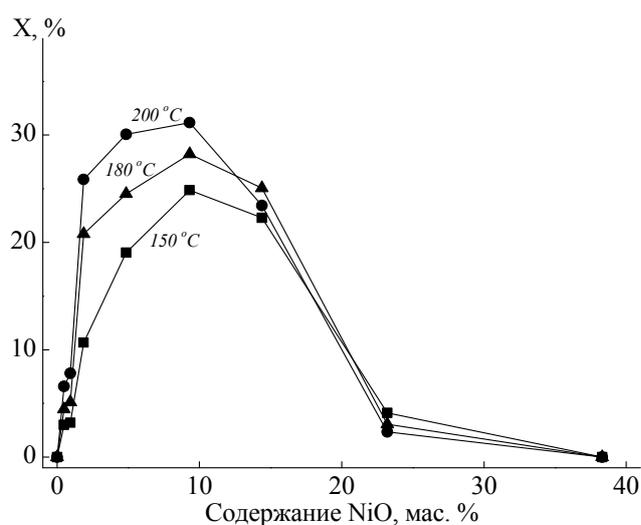
Боратсодержащий оксид алюминия получали путем смешения псевдобемита с водным раствором ортоборной кислоты с последующей сушкой при 150 °С и прокаливанием при 550 °С. Номинальное содержание оксида бора в носителе составляло 20 мас.%. Для получения образцов NiO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> готовый носитель пропитывали водным раствором нитрата никеля, сушили при 150 °С и прокаливали при 500 °С.

Термический анализ промежуточных форм катализатора (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) показал, что прокаливание при 500 °С приводит к полному разложению нанесенной соли, однако рентгеннофазовый анализ не позволил зафиксировать фаз оксида никеля в образцах, содержащих до 23.20 мас.% NiO. Как и исходный носитель, эти образцы являются рентгеноаморфными. Возможно, что в данном интервале содержаний NiO находится на поверхности боратсодержащего оксида алюминия в высокодисперсном состоянии с размером частиц менее 3.0 нм, которое обеспечивается взаимодействием с

## УД-V-1

носителем. Исследования текстуры образцов косвенно подтверждают существование взаимодействия между оксидом никеля и боратсодержащим оксидом алюминия при содержаниях NiO до 1.87 мас. %.

По данным ТПД аммиака введение NiO не приводит к изменению силы кислотных центров на поверхности катализатора. Как и для боратсодержащего оксида алюминия основное количество аммиака десорбируется в интервале температур 150-350 °С с максимумом около 250-260 °С. Это указывает на сохранение среднего уровня кислотных свойств в системе NiO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Зависимость степени превращения этилена от содержания NiO в катализаторе при различных температурах процесса. Сырье – смесь 30 мас. % этилена и метана, давление – 1 МПа, массовая скорость подачи этилена – 1,1 ч<sup>-1</sup>.

которые образуются в результате ионного обмена с протонами кислых гидроксильных групп типа –В–ОН и находятся в сложном анионном окружении, включающем не только атомы кислорода, но и атомы бора. По-видимому, эти катионы и могут быть связаны с центрами активации этилена.

Процесс олигомеризации чистого этилена при давлении реакционной среды 4.0 МПа был проведен на катализаторе, содержащем 4.90 мас. % NiO. Данный катализатор обеспечивает степень превращения этилена на уровне 99.6-99.9%, при выходе жидких продуктов олигомеризации C<sub>5+</sub> до 90.0 мас. %, суммарное содержание алкенов C<sub>8+</sub> в которых составляет 89.0 мас. %. Выход газа C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> при этом не превышает 10 мас. %.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность использования системы NiO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве активного и селективного катализатора олигомеризации этилена в жидкие алкены C<sub>5+</sub>.

Результаты испытаний образцов в процессе олигомеризации этилена показали, что зависимость степени превращения этилена от содержания NiO в катализаторе имеет экстремальный вид с максимумом, расположенным от 4.90 до 9.31 мас. % NiO.

Из данных ИК- и УФ-спектроскопии следует, что каталитическая активность образцов коррелирует с содержанием катионов Ni<sup>2+</sup> на поверхности катализатора,

**ПРИРОДА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ  
СОПРЯЖЕННОЙ АРОМАТИЗАЦИИ Н-БУТАНА И Н-ГЕКСАНА**

Голинский Д.В., Пашков В.В., Удрас И.Е., Буднева А.А.<sup>1</sup>, Паукштис Е.А.<sup>1</sup>, Белый А.С.

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

<sup>1</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

*E-mail: [goldim@ihcp1.oscsbras.ru](mailto:goldim@ihcp1.oscsbras.ru)*

В работах [1-3] было показано, что превращение  $C_3 - C_4$  алканов при переработке совместно с бензиновыми фракциями в ароматические углеводороды реализуется на алюмоплатиновых катализаторах, содержащих предельно дисперсную платину в ионном виде ( $Pt^\sigma$ ). Там же, было предположено, что активными центрами реакции ароматизации могут служить бинарные центры  $L_z - Pt^\sigma S(C)$ , где  $Pt^\sigma S(C)$  – электронно-дефицитная платина, содержащая в лигандном окружении ионы серы или углеводородные фрагменты, а  $L_z$  центры выступают в качестве «жестких» кислотных центров Льюиса которые, также принимают участие в образовании  $Pt^\sigma$  центров в результате реализации эффектов взаимодействия предшественника активного компонента ( $PtCl_6^{2-}$ ) с  $L_z$  центрами при приготовлении катализатора.

Целью настоящей работы является установление корреляций между количеством (силой) активных центров и кинетическими параметрами реакции ароматизации модельной смеси нормальных алканов бутана и гексана.

Проведены синтезы двух серий образцов катализаторов. В первой серии, с целью изучения влияния количества платины, на носитель  $\gamma-Al_2O_3$  наносилось различное количество платины от 4,5 мкмоль/г до 55,0 мкмоль/г. Во второй серии использовали носители, в которых количество и «силу» льюисовских кислотных варьировали введением в носитель циркония в количествах от 0.0 до 5.0 % масс. при фиксированном содержании платины 12,3 мкмоль/г.

Дисперсность и состояние платины определяли по данным адсорбционных измерений с использованием двух методов: хемосорбции кислорода и кислородо-водородного титрования [4]. Для изучения кислотных свойств использовали метод ИК-спектроскопии адсорбированного СО. Каталитические исследования проводили в проточной установке с изотермическим реактором при повышенном давлении водорода.

## УД-V-2

Полученные физико – химические, термодинамические и каталитические данные позволили установить, что наиболее активными катализаторами совместного превращения бутана и гексана, являются катализаторы с содержанием ЛКЦ (п.п. 2211, 2230-2235  $\text{см}^{-1}$ ) к платине в соотношениях в диапазоне 1-2. Предложена схема совместного превращения бутана и гексана, по которой предполагается, что активация С–Н связи бутана осуществляется на  $L_z$ -центрах, вероятно, с образованием положительно заряженного карбокатиона. Активация молекул гексана достаточно хорошо осуществляется на  $Pt^{\circ}C$ -центрах. Обсуждаются причины неаддитивного увеличения скорости образования ароматических углеводородов при добавлении бутана к гексану.

### Литература:

- [1] *Пашков В.В., Голинский Д.В., Удрас И.Е., Белый А.С.* // Материалы тезисов докладов VI Российской конференции с участием стран СНГ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов», 4-9 сентября 2008 г., г.Туапсе. Т.2, с.72-73.
- [2] *Голинский Д.В., Пашков В.В., Удрас И.Е., Белый А.С.* // Материалы всероссийской научной молодёжной школы-конференции: Химия под знаком «Сигма», 19-23 мая 2008 г., г. Омск. с.76.
- [3] *Белый А.С., Пашков В.В., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Голинский Д.В., Удрас И.Е., Затолокина Е.В., Лихолобов В.А.* // Материалы 8-го Петербургского Международного Форума ТЭК, 8-10 апр.2008г., Ст.-П., 2008. с.340-341.
- [4] *Belyi A.S., Kiryanov D.I., Smolikov M.D., Zatulokina E.V., Udras I.E., Duplyakin V.K.* // *Reac. Kinet. Catal. Lett.* 1994. V.53. N 1. P. 183-189.

## АРОМАТИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА НА НАНЕСЕННЫХ КАРБИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Протасова О.В., Лавренов А.В., Булчевский Е.А., Лихолобов В.А.

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

*E-mail: [protasova@ihcp1.oscsbras.ru](mailto:protasova@ihcp1.oscsbras.ru)*

Вовлечение природного газа в процессы нефтехимического синтеза является одной из важнейших практических задач современной химической технологии. При этом особый интерес представляют процессы окислительной димеризации метана в этилен, который является базовым сырьем для производства полимеров и может перерабатываться в другие ценные продукты – ароматические углеводороды, олигомеры, спирты и т.д.

В рамках данной работы проведены исследования физико-химических свойств и каталитических превращений этилена для систем на основе карбидов вольфрама и молибдена, сформированных на поверхности оксидных матриц различной природы и химического состава:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (A),  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  (BA),  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (AZ),  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (ZA). Синтез носителей осуществлялся путем соосаждения соответствующих гидроксидов металлов или их смешения с ортоборной кислотой с последующим прокаливанием. Получение готовых форм катализаторов проводилось в три стадии: пропитка носителей растворами гептамолибдата аммония или метавольфрамата аммония; сушка и прокаливание на воздухе; обработка в токе метана. Содержание вольфрама и молибдена в катализаторах составляло 6-7 мас.% в расчете на оксиды металлов. Катализаторы и их промежуточные формы исследовались методами термического анализа, рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции азота, термопрограммированной десорбции аммиака.

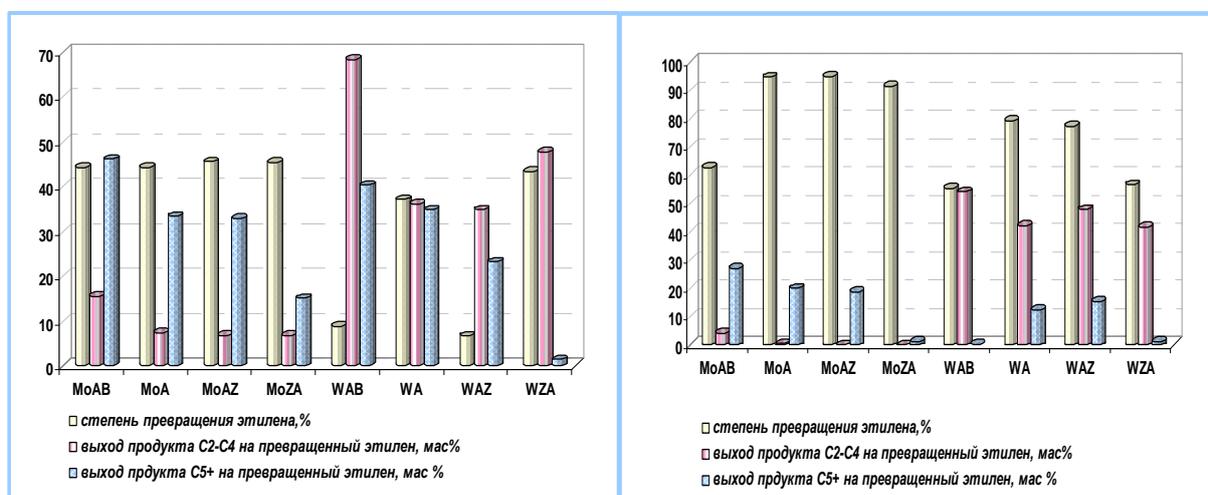


Рис. 1. Показатели процесса превращения этилена.

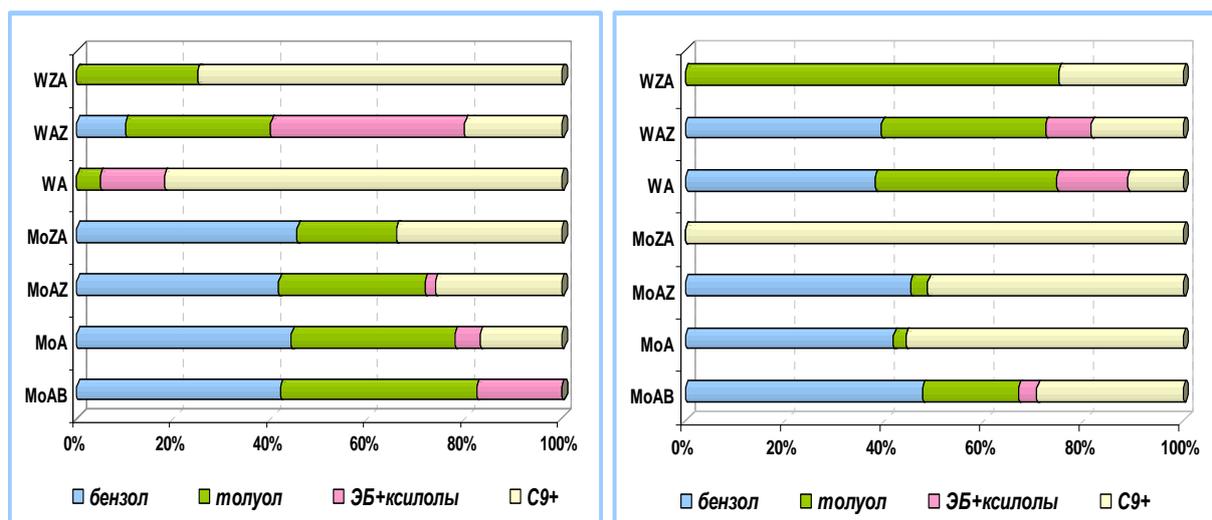


Рис. 2. Состав жидких продуктов превращения этилена, мас%

Каталитические испытания полученных образцов проводились на проточной установке при температуре 300-600 °С и давлении 1 МПа с использованием в качестве сырья смеси метан : этилен, содержащей 6.4 мас.% этилена.

Установлено, что оксиды, а также карбиды молибдена и вольфрама находятся на поверхности носителей в высокодисперсном или аморфном состоянии. Величина удельной поверхности катализаторов составляет от 60 до 230 м<sup>2</sup>/г. Введение МоО<sub>3</sub> и WO<sub>3</sub> может приводить к увеличению силы кислотных центров катализаторов. При температуре 300-400 °С карбидные системы практически не активны в превращении этилена и метана. При температуре 500-600 °С развиваются реакции глубокой ароматизации этилена в бензол и более высокомолекулярные арены. Системы на основе МоО<sub>3</sub> характеризуются наибольшим выходом жидких продуктов. Превращение метана не обнаружено. Таким образом, показано, что полученные катализаторы на основе нанесенных карбидов вольфрама и молибдена могут быть использованы для высокоэффективного получения ценных ароматических углеводородов из метан-этиленовых смесей, формирующихся в результате процесса окислительной димеризации метана.

**БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ДЛЯ ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ БЕНЗОЛСОДЕРЖАЩИХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ**

Казаков М.О., Лавренев А.В., Бельская О.Б.

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

[mas@ihcp1.oscsbras.ru](mailto:mas@ihcp1.oscsbras.ru)

На современном этапе развития технологий производства экологически чистых топлив принципиально важной задачей является создание и развитие процессов удаления бензола, как из прямогонных бензинов, так и, прежде всего, из бензинов риформинга. Эффективным способом удаления бензола считается его гидроизомеризация, в ходе которой происходит гидрирование бензола и изомеризация образующегося циклогексана в метилциклопентан. Для проведения реакций гидроизомеризации катализатор должен иметь развитые гидрирующие свойства для превращения аренов и кислотные свойства для изомеризации циклоалканов и алканов.

Целью данной работы является изучение влияния модифицирующей добавки оксида алюминия на фазовое состояние, текстурные и кислотные характеристики, состояние металлического компонента, а также на активность и селективность катализатора гидроизомеризации Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>.

Кислотные носители SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащие от 18.8 до 89.3 мас.% оксида алюминия, были получены методом смешения сульфатированного гидрата диоксида циркония и псевдобемита с последующим прокаливанием при 650 °С. Добавление псевдобемита к сульфатированному гидрату диоксида циркония приводит к снижению потерь серы в ходе получения носителей от 55.0 до 2.0% относительно ее номинального количества. С ростом содержания оксида алюминия происходит неаддитивное в расчете на механические смеси SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub> и γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> увеличение удельной поверхности (155-197 м<sup>2</sup>/г) и объема пор носителей (0.24-0.52 см<sup>3</sup>/г) с максимальным положительным отклонением до 18-21%. Полученные факты объясняются протеканием химического взаимодействия между исходными компонентами носителей. На основе результатов термогравиметрического и рентгенофазового анализов можно предполагать, что в качестве продуктов такого взаимодействия выступают сульфатированный оксид алюминия и сульфатированный твердый раствор типа Al<sub>x</sub>Zr<sub>(1-x)</sub>O<sub>2-0.5x</sub>.

## УД-V-4

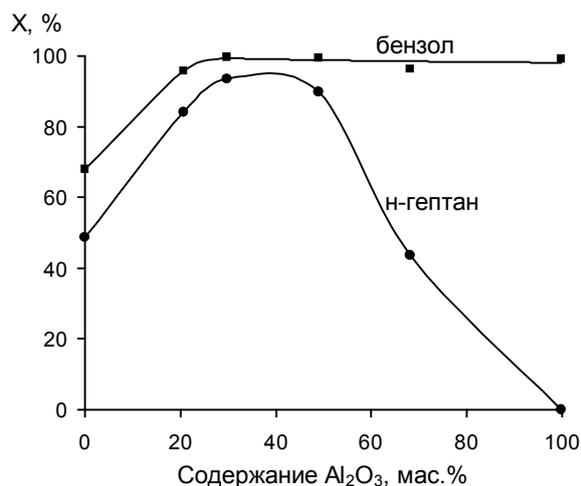


Рис. 1. Степень превращения бензола и н-гептана

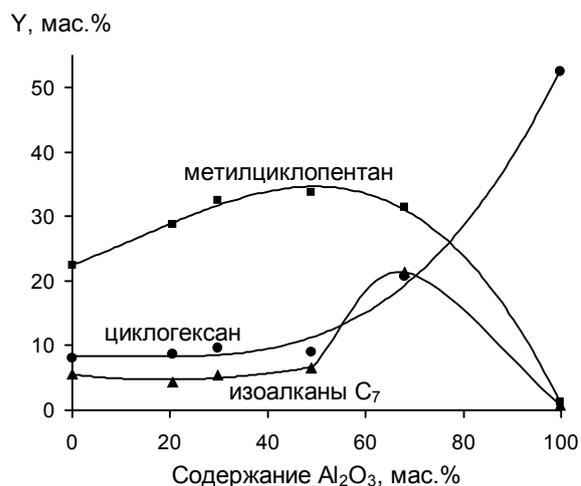


Рис. 2. Селективность образования изо- $C_7$  из н-гептана и циклоалканов  $C_6$  из бензола

С целью получения бифункционального катализатора гидроизомеризации на образцы  $SO_4^{2-}-ZrO_2-Al_2O_3$ , была нанесена Pt в количестве 0.3 мас.%. Каталитические свойства изучались в превращении модельной смеси н-гептан-бензол в атмосфере водорода при  $300^\circ C$ . Введение  $Al_2O_3$  в  $Pt/SO_4^{2-}-ZrO_2$  приводит к увеличению гидрирующей активности. Так, при добавлении оксида алюминия на уровне 18.8 мас.% и выше степень превращения бензола увеличивается практически до 100% (Рис. 1). При этом на катализаторах, содержащих до 47.8 мас.% оксида алюминия, наблюдается интенсивное протекание реакций гидрокрекинга, и за счет этого выход жидких углеводородов составляет 60-80 мас.%. С другой стороны, увеличение содержания  $Al_2O_3$  до 67.5 мас.% по данным ИКС исследований приводит к снижению кислотности катализатора, что выражается в снижении степени превращения н-гептана (Рис. 1) и в увеличении селективности реакций гидроизомеризации. Именно за счет этого обеспечивается максимальный выход целевых компонентов: изогептанов и циклоалканов (Рис. 2).

## ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ ПРЯМОГОННОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ НЕФТИ НА ЦЕОЛИТЕ, СОДЕРЖАЩЕМ НАНОПОРОШОК Ni

Уржумова Е.В., Величкина Л.М., Восмерилов А.В., Ермаков А.Е.<sup>1</sup>

*Институт химии нефти СО РАН, Томск*

*E-mail: [dmps@ipc.tsc.ru](mailto:dmps@ipc.tsc.ru)*

<sup>1</sup>*Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург*

Наноразмерные порошки (НПП) металлов обладают свойствами, существенно отличающимися от свойств соответствующих массивных металлов или их оксидов. Модифицирование высококремнеземных цеолитов (ВКЦ) типа пентасил нанопорошками металлов позволяет получить активные каталитические системы для процессов переработки углеводородного сырья.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния добавки НПП Ni на кислотные и каталитические свойства цеолита в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти.

Модифицирование цеолита с силикатным модулем 60 осуществляли механическим смешением с нанопорошком Ni, полученным газофазным способом (средний размер частиц 70 нм). Концентрация НПП Ni в цеолите изменялась от 0,1 до 1,5% мас.

Кислотные свойства приготовленных катализаторов изучали методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака. В таблице 1 представлены кислотные характеристики исходного цеолита и Ni-содержащих образцов.

**Таблица 1.** Кислотные характеристики исходного цеолита и модифицированных форм.

Содержание Ni в цеолите, % мас.	T <sub>макс. пика</sub> , °C			Концентрация кислотных центров, мкмоль/г			
	1	2	3	1	2	3	Сумма
–	185	390	–	445	300	–	745
0,1	200	405	–	307	200	–	507
0,25	200	395	420	307	207	50	564
0,5	200	390	440	318	206	52	576
1,0	200	390	490	316	200	41	557
1,5	200	390	535	316	199	29	544

Исходный цеолит и образец, содержащий 0,1% НПП Ni, имеют два типа кислотных центров. При добавлении к цеолиту более 0,1% нанопорошка Ni на

## УД-V-5

термодесорбционных кривых появляется третий пик в области высоких температур, что свидетельствует об образовании новых сильных активных центров.

В таблице 2 представлен групповой углеводородный состав жидких продуктов превращения прямогонного бензина на ВКЦ, выход и октановые числа бензинов.

**Таблица 2.** Влияние содержания НРП Ni в цеолите и температуры процесса на состав и выход получаемых бензинов ( $V = 2 \text{ ч}^{-1}$ ).

Содержание Ni в цеолите, % мас.	Продукты, %	Т <sub>процесса</sub> , °С		
		300	340	380
–	Изо- и циклоалканы C <sub>5+</sub>	40,2	34,7	32,8
	Ароматические углеводороды	39,3	46,5	52,9
	Октановое число	89	93	94
	Выход бензина, %	75	54	51
0,1	Изо- и циклоалканы C <sub>5+</sub>	42,0	37,1	36,1
	Ароматические углеводороды	38,6	44,7	50,1
	Октановое число	89	92	94
	Выход бензина, %	85	57	51
0,25	Изо- и циклоалканы C <sub>5+</sub>	42,0	35,2	30,0
	Ароматические углеводороды	38,5	50,6	58,2
	Октановое число	89	93	96
	Выход бензина, %	87	77	52
0,5	Изо- и циклоалканы C <sub>5+</sub>	41,5	35,5	28,5
	Ароматические углеводороды	38,2	46,8	61,4
	Октановое число	89	93	98
	Выход бензина, %	88	59	50
1,0	Изо- и циклоалканы C <sub>5+</sub>	42,0	35,5	30,2
	Ароматические углеводороды	40,1	53,4	58,7
	Октановое число	90	92	96
	Выход бензина, %	85	48	39
1,5	Изо- и циклоалканы C <sub>5+</sub>	42,0	34,8	38,1
	Ароматические углеводороды	40,2	49,1	46,6
	Октановое число	90	94	93
	Выход бензина, %	85	62	49

Добавка к цеолиту НРП Ni не изменяет качественный состав продуктов реакции, но изменяет соотношение углеводородов различных классов. На Ni-ВКЦ наблюдается увеличение выхода образующихся бензинов при температуре реакции 300 °С с 75 до 88%. При этом не происходит уменьшения октановых чисел бензинов, они составляют 89-90 пунктов. Повышение концентрации вводимой в цеолит добавки Ni не влияет на выход и качественные показатели продуктов, поэтому для увеличения выхода бензина на 10% достаточно добавить к цеолиту всего 0,1% НРП Ni. Введение НРП Ni в цеолит позволяет снизить температуру начала процесса превращения прямогонной бензиновой фракции на 20-40 °С.

**СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ СИСТЕМ  
Mt/MtO<sub>x</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Mt = Pt, Pd, Ni, Co, Mo, W) КАК КАТАЛИЗАТОРОВ  
ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ В КОМПОНЕНТЫ  
МОТОРНЫХ ТОПЛИВ**

Чумаченко Ю.А., Скорплюк А.А., Лавренов А.В.

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск, Россия*

*juliana@ihcp1.oscsbras.ru*

Одной из современных тенденций развития мирового рынка моторных топлив является увеличение доли компонентов, произведенных на основе возобновляемого сырья, прежде всего растительной биомассы. Высокий интерес к компонентам моторных топлив биологического происхождения или биотопливам обусловлен их преимуществами перед традиционными нефтяными топливами, связанными с возобновляемостью сырьевой базы, а также с экологичностью их производства и потребления.

Целью данной работы являлась предварительная селекция катализаторов на основе Mo, W, Co, Ni, Pt, Pd нанесенных на боратсодержащий оксид алюминия с точки зрения глубины разложения триглицеридов, входящих в состав растительного масла, и выхода углеводородных продуктов. Синтез алюмоборатного носителя осуществлялся путем смешения псевдобемита с ортоборной кислотой с последующим прокаливанием при 550 °С. Получение готовых форм катализаторов проводилось в три стадии: пропитка носителей растворами солей металлов-модификаторов; сушка и прокаливание на воздухе при температуре 500 °С; обработка в атмосфере водорода при температуре 500 °С. Содержание модифицирующих элементов в катализаторах варьировалось в пределах от 0.1 до 15 мас.% в расчете на оксиды металлов.

Катализаторы и их промежуточные формы исследовались методами термического анализа, рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции азота, термопрограммированного восстановления, термопрограммированной десорбции аммиака. Каталитические испытания полученных образцов катализаторов в процессе гидрокрекинга проводились на проточной установке в присутствии водорода при температуре 400 °С, давлении 4 МПа, массовой скорости подачи сырья 5 час<sup>-1</sup>. В качестве сырья использовалось подсолнечное масло пищевого назначения.

Из результатов термического анализа следует, что образование оксидных форм всех модификаторов на поверхности носителя происходит при температуре до 500 °С. По

## УД-V-6

данным термопрограммированного восстановления показано, что обработка катализаторов в водороде до 500 °С приводит к формированию на поверхности носителя металлических платины, палладия, никеля. Вольфрам и, как можно предполагать, молибден и кобальт остаются в составе соответствующих катализаторов в виде оксидов. Рентгенофазовый анализ восстановленных форм образцов не позволил идентифицировать состояние элементов-модификаторов, за исключением никеля. Таким образом, можно прийти к выводу о нахождении их в высокодисперсном или аморфном состоянии. По данным низкотемпературной адсорбции азота показано, что модифицирование носителя во всех случаях сопровождается блокировкой его пористой структуры со снижением удельной поверхности от 233 и до 180-210 м<sup>2</sup>/г. Показано, что на всех катализаторах, включая исходный носитель ВА, протекает разложение растительного масла с выходом жидких продуктов около 70-85 мас.%. В зависимости от природы катализатора в составе газообразных продуктов гидроконверсии могут наблюдаться СО, СО<sub>2</sub>, С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>, включая легкие алкены, а в составе жидких: вода, жирные кислоты, углеводороды различных классов (алканы, алкены, циклоалканы, арены).

Наиболее эффективно гидрокрекинг триглицеридов растительного масла и реакции деоксигенации протекают на Pt- и Ni-содержащих катализаторах. При этом никельсодержащий образец отличается наличием в жидких продуктах гидрокрекинга алкеновых углеводородов, что указывает на недостаточность его гидрирующей активности. В составе газообразных продуктов, образующихся на этом катализаторе, обнаружены значительные количества метана, который, является продуктом взаимодействия водорода и СО, выделяющегося за счет реакции декарбоксилирования. Для обоих катализаторов в составе жидких углеводородных продуктов обнаружено присутствие высокомолекулярных нафтеновых и ароматических углеводородов, а также алканов с числом атомов углерода в молекуле вплоть до 35, являющихся продуктами побочных реакций циклизации, ароматизации и конденсации. Установленный методом имитированной дистилляции потенциал присутствия в жидких продуктах гидроконверсии растительного масла компонента керосинового и дизельного топлива (температура кипения до 350 °С) не превышает 63 wt.%. Доля бензиновой фракции ограничена 5-7 wt.%.

**АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ  
Pd-In(Ga)/СИБУНИТ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОГО  
СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА**

Шляпин Д.А., Шишкина О.О., Смирнова Н.С.<sup>1</sup>, Шитова Н.Б., Цырульников П.Г.,  
Вершинин В.И.<sup>1</sup>

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

<sup>1</sup>*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск*

*E-mail: [dash@ihcp1.oscsbras.ru](mailto:dash@ihcp1.oscsbras.ru)*

Этилен является важным исходным веществом для получения различных промышленных продуктов (полиэтилен, оксид этилена, этанол и т.д.). Его мировое производство составляет около 130 млн. тонн в год. [1]. Одним из перспективных способов его получения может являться селективное гидрирование ацетилен, полученного окислительным пиролизом метана. Современные технологии окислительного пиролиза C<sub>1</sub> – C<sub>3</sub> углеводородов позволяют получать смесь, состоящую из водорода (до 70%), ацетилен (до 15%), СО – до 10% и небольшого количества примесей [2]. Непосредственное газофазное гидрирование ацетилен до этилена не подходит из-за большого теплового эффекта реакции гидрирования. Поэтому ряд компаний разрабатывают процесс жидкофазного каталитического гидрирования ацетилен до этилена в присутствии СО, служащего модифицирующим агентом, повышающим селективность гидрирования ацетилен в этилен [3, 4]. В то же время имеются патентные данные о модифицирующем влиянии In и Ga на катализаторы Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и в отсутствие СО [3, 4].

Целью настоящей работы было изучение закономерностей влияния элементов IIIА группы (In, Ga) на свойства катализатора Pd/Сибунит в реакции жидкофазного селективного гидрирования ацетилен.

В качестве предшественников активного компонента и модификаторов использовали Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Испытания образцов катализаторов проводили в безградиентном проточном реакторе типа «утка» в следующих условиях: T = 90 °С, V<sub>газа</sub> = 100 мл/мин, m(кат) = 0.1÷0.3 г, состав реакционной газовой смеси: C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> – 4 % об., He – 6% об., H<sub>2</sub> – 90% об., растворитель – N-метилпирролидон. Время проведения эксперимента составляло порядка 400 мин. Результаты испытаний представлены ниже (рис. 1). Как видно из представленных на рисунке данных, введение In и Ga приводит к улучшению характеристик катализатора (для лучшего

образца №2 активность возрастает в 1.23 раза, селективность – в 5 раз по сравнению с немодифицированным катализатором), причем модифицирующее действие индия выше, чем у галлия. Способ приготовления, связанный с разложением исходных нитратов и последующим восстановлением палладия водородом, позволяет утверждать, что в катализаторе модификаторы находятся в виде оксидов ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ), т. к. температура восстановления недостаточна для образования фазы металла. С другой стороны, оксиды, контактирующие с частицами палладия, могут восстанавливаться атомарным водородом за счет эффекта спилловера с частиц палладия и образовывать с палладием сплавы Pd-M.

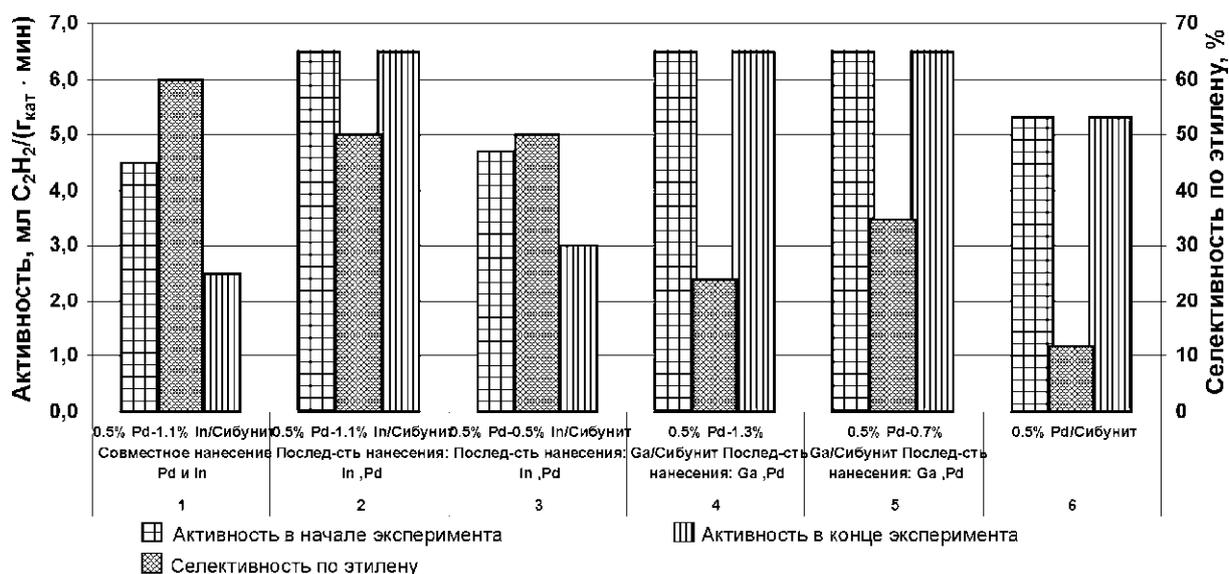


Рис. 1. Результаты испытания образцов катализаторов Pd-M/Сибунит.

#### Литература:

- [1] Azizi Y., Petit G., Pichon V. // J. Catal. 2008. vol 256, P. 338-344.
- [2] Миллер С.А. // Ацетилен, его свойства, получение и применение. – Л.: Химия, 1969. 680 С.
- [3] Johnson M.M., Peterson E.R., Gattis S.C. // US Patent № 7,045,670 B2.
- [4] Johnson M.M., Peterson E.R., Gattis S.C. // US Patent № 7,141,709 B2.

**КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРООЧИСТКИ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ:  
ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ СУЛЬФИДНЫХ  
CoMo ЧАСТИЦ С ОПТИМАЛЬНОЙ ЛОКАЛИЗАЦИЕЙ  
НА ПОВЕРХНОСТИ НОСИТЕЛЯ**

Пашигрева А.В., Климов О.В., Бухтиярова Г.А., Кочубей Д.И.,

Зайковский В.И., Носков А.С.

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

[pav@catalysis.ru](mailto:pav@catalysis.ru)

В последние годы во всем мире постоянно возрастают требования к качеству моторных топлив. В России с 1 января 2010 года содержание серы в дизельном топливе должно быть снижено до уровня 350 ppm, а к 2015 году до 50 ppm. Дизельное топливо с концентрацией серы 300-500 ppm содержит преимущественно замещенные алкилдибензотиофены – наиболее труднопревращающиеся соединения серы, а в присутствии азотсодержащих гетероциклов, скорость превращения дибензотиофенов снижается в несколько раз. Надежно установлено, что эффективное удаление устойчивых соединений серы и азота осуществляется в присутствии сульфидных CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов, с высокой концентрацией активного компонента в виде высокодисперсных монослойных частиц размером 3-7 нм активной в реакциях гидрооблагораживания Co(Ni)MoS фазы [1]. Дополнительным условием эффективной работы является размещение частиц CoMoS фазы в порах диаметром ~ 100-80 Å, в которых осуществляются реакции гидрогенолиза наиболее труднопревращаемых соединений серы и азота.

**Целью данной работы** являлась разработка способа формирования высокодисперсных частиц активной Co(Ni)MoS фазы с оптимальной локализацией на поверхности носителя и выявление ключевых факторов определяющих морфологию сульфидных частиц и, как следствие, каталитическую активность.

Для целенаправленного синтеза наночастиц активной Co(Ni)MoS фазы был предложен подход, основанный на следующих составляющих:

1. Использование носителя с оптимальными текстурными характеристиками:  $S_{уд}$  более 200 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор 100±20 Å. Именно такой носитель предпочтителен для гидроочистки средних нефтяных дистиллятов.

2. Использование для приготовления катализаторов биметаллических Co-Mo соединений, имеющих ту же стехиометрию металлов, что и в активных центрах

## УД-V-8

гидроочистки, и размер молекул, позволяющий расположить весь активный компонент катализатора в порах, доступных для всех S- и N-содержащих соединений сырья.

3. Выбор условий, обеспечивающих сохранение структуры исходного биметаллического соединения, синтезированного в растворе, при его нанесении на поверхность  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

4. Использование методов активации катализаторов, обеспечивающих селективный перевод нанесенных биметаллических соединений в форму активных центров реакций гидроочистки.

При синтезе активной сульфидной CoMoS фазы в качестве исходного соединения был выбран цитратный биметаллический комплекс  $\text{Co}_2[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Методами XAS, ИК и Рамановской спектроскопии установлено, что при нанесении на поверхность  $\text{Al}_2\text{O}_3$  строение комплекса, синтезированного в растворе, не меняется. Размеры молекулы комплекса, с учетом сольватной оболочки, близки к 2 нм, и сопоставимы с размерами алкилдибензотиофенов. Такие размеры комплекса обеспечивают его локализацию только в порах, доступных для всех S- и N-содержащих соединений средних нефтяных дистиллятов. Далее, в ходе сушки и сульфидирования при достаточно мягких условиях перенос активных компонентов катализатора в узкие поры практически исключен.

По данным EXAFS, РФЭС и Рамановской спектроскопии в составе сульфидированного катализатора отсутствуют какие либо кислородсодержащие соединения Co и Mo. В поверхностных соединениях зарегистрировано расстояние Co-Mo=2,8 Å, хорошо согласующееся с литературными данными [1] для CoMoS фазы. По данным электронной микроскопии в катализаторах преобладают монослойные частицы с размерами ~5 нм.

Таким образом, предлагаемый подход позволяет синтезировать катализаторы, в которых все поверхностные соединения являются активными центрами реакций гидроочистки, т.е. представляют собой наноразмерные монослойные частицы сульфидной CoMoS фазы и локализованы в порах, доступных для всех S- и N-содержащих соединений сырья. Как следствие, полученные катализаторы имеют высокую активность в реакциях гидроочистки и обеспечивают получение низкосернистого дизельного топлива.

Литература:

[1] *J. V. Lauritsen, J. Kibsgaard, G.H. Olesen et. al. // J.Catal. 2007. Vol. 249. P. 220-233.*

**ОПТИМИЗАЦИЯ СООТНОШЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И КИСЛОТНЫХ  
ЦЕНТРОВ В БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ  
КАТАЛИЗАТОРАХ ИЗОМЕРИЗАЦИИ C<sub>5</sub> И C<sub>6</sub> АЛКАНОВ**

Казанцев К.В., Джикия О.В., Затолокина Е.В., Кирьянов Д.И.,

Смоликов М.Д., Белый А.С.

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

*E-mail: [smolikov@ihcp1.oscsbras.ru](mailto:smolikov@ihcp1.oscsbras.ru)*

Исследовано влияние зарядового состояния Pt в катализаторах, полученных путем механического смешения Pt-X/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X = Cl, Br, F), Pt/SiO<sub>2</sub> с кислотным компонентом SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> на активность и селективность в реакции изомеризации n-гексана. Показано, что температурные области реакции изомеризации для данного класса катализаторов (низкотемпературная, среднетемпературная и высокотемпературная изомеризация) имеют корреляции с зарядовым состоянием платины (Таблица). Также показано, что с увеличением электроотрицательности галоида увеличивается количество ионной платины и ее заряд, а также каталитическая активность.

**Таблица.** Основные показатели изомеризации n-гексана (рабочий температурный интервал, конверсия, селективность и выход изомеров) и количество адсорбированного платиной водорода на смесевых модельных катализаторах.

Условия реакции: P = 1,5 Мпа, ОСПС=2 ч<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/n-C<sub>6</sub>=3/1

Катализатор для смеси с кислотным компонентом	Состояние Pt	T, °C	Конверсия X, %	Селективность S, %	Выход Y <sub>i-C6</sub> , %	H/Pt <sub>s</sub>
Pt/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *)	Pt <sup>n+</sup> (n>2)	140÷180	79÷82	95÷97	80÷82	2,75
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Cl)	Pt <sup>σ</sup> (σ = 2)	180÷220	72÷77	92÷98	70÷72	2,04
Pt/SiO <sub>2</sub>	Pt <sup>0</sup>	360÷400	44÷61	81÷97	42÷49	0.96

\*) - катализатор сравнения

Состояние платины определено адсорбционным методом согласно [1, 2]

Корреляция каталитических показателей (T, X, S, Y<sub>i-C6</sub>) определяется наличием в катализаторах электронодефицитных (ионных форм) Pt и их способностью аккумулировать (удерживать) в повышенном количестве адсорбированный водород. В наиболее активных катализаторах количество адсорбированного водорода

## УД-V-9

приближается к величинам  $2,5 \div 3,0$  (H/Pt<sub>s</sub>). Исследование адсорбции водорода методами ИКС в диффузном отражении показало, что адсорбция водорода на атомах ионной Pt носит активированный характер и зависит от температуры. Методом ИКС с изотопным H-D обменом установлено образование гидрид-ионов на ионной Pt при температурах адсорбции в диапазоне 150-200 °С.

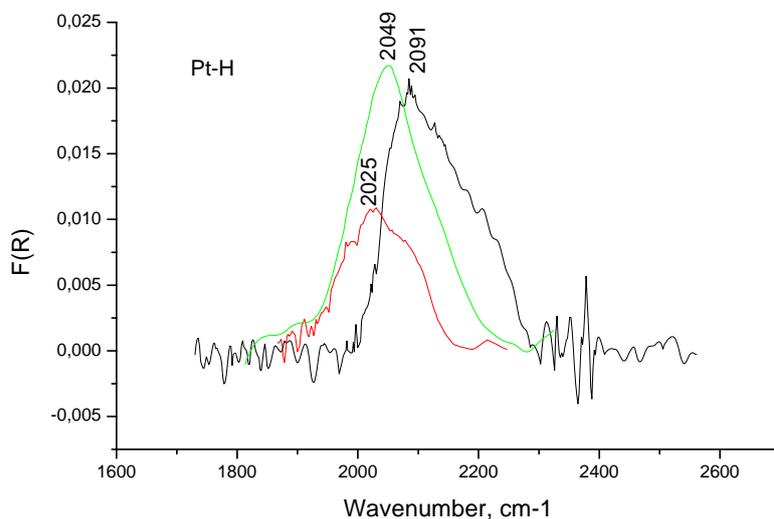


Рис. ИК-спектры гидридов Pt для катализаторов Pt-Cl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, смеси (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>) и Pt/SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>.

Было предположено, что роль состояния платины в системах на основе Pt/SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> в катализе реакции изомеризации C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> алканов может быть объяснена участием ионной Pt в гидридном переносе. Первой стадией является диссоциативная адсорбция водорода с образованием гидрид-иона на ионной Pt с последующим переносом и взаимодействием гидрид-иона с интермедиатами – карбкатионами изомерного строения, образующимися на льюисовских кислотных центрах. Это способствует увеличению суммарной скорости реакции изомеризации, повышает селективность и выход продуктов изомеризации и снижает процессы дезактивации катализаторов.

### Литература:

- [1] Дуплякин В.К., Белый А.С., Островский Н.М., Смоликов М.Д., Чалганов Е.М., Низовский А.И. // Докл. Акад. Наук СССР. Сер. Хим. 1989. Т.305. № 3. С.648.
- [2] Belyi A.S., Kiryanov D.I., Smolikov M.D., Zatulokina E.V., Udras I.E., Duplyakin V.K. // Reac. Kinet. Catal. Lett. 1994. V.53. N1. P. 183.

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЦЕОЛИТНОГО КОМПОНЕНТА КАТАЛИЗАТОРА НА  
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ КРЕКИНГА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ  
УГЛЕВОДОРОДОВ**

Липин П.В., Доронин В.П., Гуляева Т.И.

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

[lipin@ihcp1.oscsbras.ru](mailto:lipin@ihcp1.oscsbras.ru)

Цеолиты являются основными активными компонентами современных катализаторов крекинга, которые осуществляют крекинг исходного сырья, а также вторичный крекинг бензиновой фракции для увеличения образования легких олефинов. В настоящее время в состав современных катализаторов входит два типа цеолита – это цеолиты Y и ZSM-5. Данные цеолиты имеют разные типы структур, что является основной причиной разницы в распределении продуктов крекинга [1].

Целью данной работы являлось исследование влияния цеолитного компонента на превращение индивидуальных углеводородов нормального строения.

Каталитическую активность образцов определяли на лабораторной установке проточного типа МАК-2М, соответствующей стандарту ASTM D 3907-03, с неподвижным слоем катализатора при температуре 536 °С. Весовая скорость подачи сырья 40 ч<sup>-1</sup>. Реакторная система продувалась азотом с расходом 30 мл/мин. Загрузка катализатора составляла 5 г, продолжительность реакции 30 секунд.

Для исследования были приготовлены модельные образцы катализаторов. В состав матрицы входили аморфный алюмосиликат и монтмориллонит. В качестве сырья был использован эйкозан нормального строения. В таблице 1 приведены данные распределения продуктов крекинга.

**Таблица 1.** Распределение продуктов крекинга н-эйкозана.

Образцы	ZSM-5	ZSM-5 + Y	Y
Конверсия, % масс.			
	87,4	98,5	96,0
Селективность, %			
н-парафины	22,6	11,6	13,0
і-парафины	5,8	26,3	19,2
н-олефины	51,3	33,4	42,8
і-олефины	17,5	16,7	17,7
арены	1,0	8,7	5,1

Как видно из данных, присутствие цеолита Y в образце катализатора способствует увеличению селективности образования *i*-парафинов C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>, при этом селективность образования *n*-парафинов C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> в 2 раза ниже, чем у образца катализатора содержащий только цеолит ZSM-5. Образец, содержащий два типа цеолита, проявил достаточно высокую селективность образования *i*-парафинов C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> и невысокую селективность образования *n*-парафинов. На селективность образования олефинов так же оказывает влияние тип цеолита, входящего в состав катализатора. Так образец катализатора, содержащий только цеолит ZSM-5, продемонстрировал самое высокое значение селективности образования *n*-олефинов. Образец с цеолитом Y напротив показал самое низкое значение, вследствие влияния реакции перераспределения водорода. Значения селективности образования *i*-олефинов для всех образцов были приблизительно равны.

Стоит отметить высокое значение селективности образования ароматических углеводородов для образца с цеолитом Y. Это объясняется широкопористой структурой данного цеолита. Так олефины, находящиеся в порах цеолита Y постепенно теряют водород, в результате чего сильно ненасыщенные углеводороды подвергаются циклизации, что в свою очередь ведет к образованию циклоалканов, циклоалкенов и ароматических соединений [2]. Бицеолитный же образец показал более низкое значение селективности образования аренов. А образец с цеолитом ZSM-5 продемонстрировал самую низкую селективность образования ароматических углеводородов.

В ходе работы было показано влияние типа цеолита на селективность образования ароматических соединений. Вследствие конфигурационной селективности цеолита ZSM-5 у образца, содержащего только данный тип цеолита, проявлялся молекулярно-ситовый эффект. В результате чего в продуктах отсутствовали бициклические и полициклические ароматические углеводороды.

### Литература:

[1] Xiaohong Li, Chunyi Li, Jianfang Zhang, Chaohe Yang, Honghong Shan // Journal of Natural Gas Chemistry 2007. Vol. 16, № 1. P. 92-99.

[2] Крылов О.В. Гетерогенный катализ: Учеб. пособие / Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2002. Ч. 2. 202 с.

## ДИЗАЙН АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СРЕДНТЕМПЕРАТУРНЫХ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Мезенцева Н.В., Бунина Р.В., Аликина Г.М., Рогов В.А., Ищенко А.В.,

Пилипенко В.В., Садыков В.А.

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

[mnv@catalysis.ru](mailto:mnv@catalysis.ru)

Системы на основе керметов Ni/YSZ хорошо известны как анодные материалы для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (СТ ТОТЭ) [1]. Однако они обладают рядом таких существенных недостатков, как зауглероживание, высокие рабочие температуры, а также низкая стабильность в стехиометрических смесях топливо/пар. Перспективные подходы к созданию анодных материалов состоят в промотировании Ni/YSZ керметных анодов сложными оксидами с высокой кислородной подвижностью со структурами перовскита или флюорита, которые способствуют эффективной активации молекул H<sub>2</sub>O и увеличению потока кислорода от электролита к поверхности Ni [1]. Для увеличения среднетемпературной активности добавляют небольшие количества металлов Pt группы [2].

Представленная работа посвящена созданию подходов к целенаправленному дизайну нанокompозитных анодных материалов для СТ ТОТЭ на основе Ni/YSZ керметов и тестированию их каталитической активности в реакциях паровой конверсии (ПК) метана и компонентов биотоплива.

Композитные анодные материалы на основе 60%NiO-40%YSZ керметов, промотированных сложными оксидами, были приготовлены с использованием модифицированного метода Пекини и различными вариантами метода пропитки. Небольшое количество (до 1%) металлов (Pd, Pt и Ru) было нанесено методом пропитки по влагоемкости из растворов соответствующих солей с последующей сушкой и прокалкой при 800 °С. Композиты были охарактеризованы комплексом физико-химических методов (РФА, ПЭМ, ТПВ H<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>). Каталитические свойства нанокompозитных материалов были исследованы в реакциях ПК метана, ацетона и этанола при коротких (0.01-0.03 сек) временах контакта.

Согласно данным ПЭМ с элементным анализом, использованные процедуры синтеза нанокompозитов приводят к сильному взаимодействию между активными компонентами с перераспределением элементов между фазами, включая декорирование частиц NiO/Ni оксидными фрагментами, эпитаксиальным взаимодействием между

## УД-V-11

частицами различных фаз, а также вхождение катионов Ni, Pt и Ru в структуру перовскита или флюорита. Эти эффекты сильного взаимодействия между частицами в нанокompозитах оказывают сильное влияние на реакционную способность оксидов, подвижность кислорода и на способность восстановленных центров поверхности к диссоциации CH<sub>4</sub> с образованием H<sub>2</sub>, что подтверждается результатами ТПВ. В то же время, при анализе спектров ТПВ сделано заключение, что в нанокompозитах допированных сложными оксидами, углерод преимущественно стабилизирован на поверхности в виде частично окисленных углеводородных олигомерных фрагментов, без блокирования поверхности коксом.

В реакции ПК метана допирование кермета 60%NiO-40%YSZ сложными оксидами позволило подавить зауглероживание и увеличить стабильную работу в стехиометрических смесях. Промотирование композитов Pt, Pd или Ru заметно увеличило их низкотемпературную активность, даже при температурах ниже 600 °С.

В ПК биотоплива (этанол, ацетон), где связь С-С активируется гораздо легче, чем связь С-Н в метане, промотирование металлами не привело к значительному улучшению активности нанокompозитов. Стабильная активность нанокompозитов в ПК биотоплив определяется, главным образом, кислородной подвижностью в допированных оксидах церия-циркония или перовскитах, а также доступной поверхностью частиц Ni, декорированных оксидными фрагментами

Лучшие составы нанокompозитов, нанесенные как пористые слои на металлокерамические пластины Ni/YSZ или на блочные носители на основе сплавов крофер или фехраль, демонстрируют высокий уровень активности и стабильности в реакциях ПК для всех типов топлив. После испытания не наблюдалось отслаивания активного компонента или растрескивания нанесенных слоев нанокompозитов, что делает эти системы перспективными в ПК метана или биотоплива в батарее ТОТЭ.

### Литература:

- [1] *Dongare M., Dongare A., Tare V., Kemnitz E.* // Solid St. Ion. 2002. Vol. 455, P.152–153.
- [2] *Vernoux P., Guindet J., Kleitz M.* // Electrochem J.Soc. 1998. Vol. 145, P.3487.

# **СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ**

**ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ  
МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ ИЗ АНТРАЦИТА**

Бервено А.В.<sup>1,2</sup>, Бервено В.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Кемеровский государственный университет, Кемерово*

<sup>2</sup>*Кемеровский филиал института химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
Кемерово*

*E-mail: [bav53@list.ru](mailto:bav53@list.ru)*

Углеродные молекулярные сита (УМС) используются для разделения газов (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> из воздуха; водорода, СО из синтез-газа), а также как носители катализаторов. Для устойчивого получения углеродных молекулярных сит с требуемыми свойствами необходимо знание закономерностей формирования их нанотекстуры, а также связи её характеристик с сорбционными, кинетическими свойствами.

Эффективность разделения газов в углеродных молекулярных ситах определяется шириной щелевых пор, размером молекул аренов, боковые поверхности которых являются стенками пор [1]. Окислительная активация исходных углеродных материалов с получением УМС происходит за счёт выгорания средней молекулы аренов в ассоциатах из трёх молекул (для каменноугольного пека) и выгорание средней молекулы в ассоциатах из семи молекул (для антрацита) – элементарных наноструктурных фрагментов матрицы исходных углеродных материалов [2]. Эффективность разделения газов в УМС определяется шириной щелевых пор, размером молекул аренов, боковые поверхности которых являются стенками пор в элементарных нанотекстурных фрагментах (ЭНТФ) – ассоциатах молекул аренов [3].

*Цель работы:* Для определения оптимальных условий получения УМС изучали зависимость сорбционных свойств от температуры получения микро- и мезопористого углеродного материала и времени активации исходного антрацита, связь свойств пористого углеродного материала – УМС с изменением межплоскостного расстояния между молекулами в нанофрагментах при увеличении размеров молекул в зависимости от температуры их получения.

*Объект исследования:* УМС из антрацита, активированное озоном при 165 (УМС165), 225 и при 330 °С, с разной степенью обгара и разным временем активации.

*Методика работы:* Состав функциональных групп изучался по ИК-спектрам. Структуру, текстуру, элементный состав полученных УМС исследовали с помощью

электронного сканирующего микроскопа. Для изучения пористости использовали сорбцию бензола, воды, метанола на УМС.

*В результате работы:* Были изучены УМС из антрацита (зольность 2,5%), полученные при разных температурах активации, с разной степенью обгара. По ИК-спектрам наблюдали удаление алифатических и ОН-групп из образцов при активации и обгар.

Установлено, что сорбционная ёмкость полученных сорбентов увеличивается до обгара около 36,6%, затем остаётся постоянной – для метанола, незначительно уменьшается – для воды и бензола в образцах с обгаром около 41%, и далее с обгаром существенно уменьшается – это свидетельствует о схлопывании образующихся при этом пор.

Молекулярно-ситовые свойства присущи образцам с обгаром около 36%: метанол за сутки сорбируется в них почти до максимальной емкости – 15,2% (при максимальной 15,4%). Вода при этом сорбируется только до 13,7% (при максимальной емкости – 16,5%). Бензол – до 16,4% (при максимальной емкости 18,2%). Усадка антрацита в образцах с обгаром более 36,6% сопровождается разрушением частиц антрацита, что видно на микроскопе.

Заключение:

1. Синтезированы образцы ультрамикропористых углеродных молекулярных сит. Исследованы сорбционные свойства полученных ультрамикропористых углеродных сорбентов, изучены нанотекстурные и структурные характеристики, установлен элементный состав полученных углеродных микро- и мезопористых материалов.

2. Подобраны оптимальные условия синтеза и подготовлена методика получения микропористых УМС из каменных углей – антрацитов и жирных углей. Изучен состав функциональных групп. Отработана методика получения и исследования УМС.

Литература:

- [1] *Stoekli F., Daguerre E., Gulliot A. // Carbon 1999. Vol. 37, №12, P.2075.*
- [2] *Stoekli F. and Centeno T.A. // Carbon 2005, Vol.43, P. 1184-1190.*
- [3] *Бервено А.В., Бервено В.П. // Ползуновский вестник 2008, С.84-87.*

**МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ  
КИСЛОРОДПРОВОДЯЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ – СИЛИКАТОВ  
ЛАНТАНА СО СТРУКТУРОЙ АПАТИТА**

Харламова Т.С., Беспалко Ю.Н., Павлова С.Н., Садыков В.А., Кригер Т.А.,

Лапина О.Б., Уваров Н.Ф.<sup>1</sup>

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

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск*

[bespalko@catalysis.nsk.su](mailto:bespalko@catalysis.nsk.su)

Силикаты лантана со структурой апатита (СЛСА) являются новым классом электролитов с высокой кислородной ионной проводимостью в области температур 600-800 °С и представляют большой интерес для создания среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Высокая ионная проводимость СЛСА обусловлена особенностями структуры апатита: кристаллическую решетку образуют изолированные тетраэдры SiO<sub>4</sub> и каналы вдоль оси с, образованные катионами лантана, в которых располагаются ионы кислорода. Предполагается, что высокая анизотропная кислород-ионная проводимость этих систем обеспечивается благодаря механизму с участием междоузельных атомов кислорода, находящихся в каналах. Возможность введения допирующих катионов в позиции лантана и кремния без разрушения решетки позволяет регулировать ионную проводимость СЛСА [1-4].

Традиционный метод приготовления СЛСА – керамический, требует проведения длительного спекания при очень высоких температурах (~1500 °С). Альтернативными методами получения СЛА являются соосаждение или золь-гель метод, однако, диапазон температур получения силикатов лантана также ограничивается интервалом  $\geq 800$  °С [5]. Метод механохимической активации смеси исходных веществ позволяет получать силикаты лантана в течении нескольких часов при комнатной температуре.

Представленная работа посвящена исследованию структурных и транспортных свойств СЛА, полученных с применением метода механохимической активации. В качестве базовых составов использованы La<sub>10</sub>Si<sub>5</sub>AlO<sub>26.5</sub>, La<sub>10</sub>Si<sub>5</sub>FeO<sub>26.5</sub> и La<sub>9</sub>SrSi<sub>6</sub>O<sub>26.5</sub> для получения непористых слоев электролита и пористых анодных и катодных слоев.

Изучено влияние природы исходных веществ 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.

Структура допированных СЛА была подробно исследована методами РФА, ИКС,  $^{29}\text{Si}$  и  $^{27}\text{Al}$  ЯМР, ПЭМ, СДО. Полученные данные дают новые сведения о структурных дефектах различного типа и их взаимном влиянии в силикатах со структурой апатита. Исследование транспортных свойств систем методами спектроскопии импеданса и изотопного обмена кислорода показало, что допирование, позволяющее регулировать количество структурных дефектов, дает возможность направленно влиять на подвижность кислорода решетки.

#### Литература:

- [1] J.E.H. Sansom, P.R. Slater, *Annu. Rep. Prog. Chem.* 101 (2005) 489.
- [2] A. Najib, J.E.H. Sansom, J.R. Tolchard, P.R. Slater, M.S. Islam, *Dalton Trans.* 19 (2004) 3106.
- [3] A.L. Shaula, V.V. Kharton, F.M.B. Marques, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 2050.
- [4] L. Leon-Reina, E.R. Losilla, M. Martinez-Lara, S. Bruque, A. Llobet, D.V. Sheptyakov, M.A.G. Aranda, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 2489.
- [5] S.W. Tao, J.T.S. Irvine, *Ionics* 6 (2000) 389.

**НАНОДИСПЕРСНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ  
ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ**

Бреева Н.В.

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

*Москва, Россия*

*E-mail: [n\\_breeva@mail.ru](mailto:n_breeva@mail.ru)*

Проблема создания, использования и регенерации новых активных и селективнодействующих каталитических систем относится к приоритетным направлениям развития химической науки и химической технологии. Развитие данного направления позволяет совершенствовать проведение каталитических процессов путем замены традиционных катализаторов на каталитические системы с использованием наноструктурированных материалов, содержащих частицы каталитически активных металлов, закрепленных на неорганических носителях. Применение каталитических систем позволяет снизить затраты, улучшить качество важных химических веществ и экологическую ситуацию в России.

В рамках данной работы были синтезированы и изучены новые наноструктурированные металлосодержащие системы на основе диоксида циркония, каталитически активные и селективные в реакциях окисления СО и риформинга.

Нанодисперсные каталитические системы с наночастицами Pd, Pt, Rh были приготовлены путем пропитки диоксида циркония полученного золь-гель методом. Было изучено влияние различных воздействий (ультразвук, токи высокой частоты, высокотемпературная обработка и др.) и их режимов на структуру и свойства получаемых материалов и покрытий. Для изучения свойств золь-гель систем, состава и структуры были использованы следующие методы исследования: термический анализ; оптическая, электронная просвечивающая и сканирующая микроскопия, инфракрасная спектроскопия.

Внедрение созданных каталитических систем позволит повысить эффективность производственных процессов за счет значительного увеличения активности и селективности химических реакций.

## ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДОВ МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Валова М.С., Титова Ю.А., Корякова О.В., Овчинникова И.Г.,  
Федорова О.В., Русинов Г.Л.

*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН*  
620041, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая 22/20  
*E-mail: [fedorova@ios.uran.ru](mailto:fedorova@ios.uran.ru)*

Наноразмерные оксиды все больше привлекают внимание исследователей в качестве новых катализаторов. В связи с этим, возникает вопрос как о механизме их действия, так и о возможности прогноза каталитической активности. Благодаря высокоразвитой поверхности, содержащей активные центры различной природы, нанооксиды способны повышать выходы и селективность в органических реакциях.

В качестве предмета исследования нами были выбраны карбонильные соединения (кетозэфиры, альдегиды), широко используемые в органических реакциях. При сравнении спектральных характеристик модифицированной поверхности с исходным нанооксидом было показано, что происходит активация реакционных центров молекул (рис. 1а, 1б).

Установлено, что лучше сорбируются альдегиды с заместителями небольшого размера и большей полярностью типа бензальдегида. Обнаружено ослабление карбонильной связи, при увеличении электронодонорного эффекта заместителей в ряду: масляный альдегид, бензальдегид, 2,3-дихлорбензальдегид, кротоновый, анисовый, салициловый, 2-гидрокси-3,5-ди-трет-бутил-бензальдегид. Таким образом, сорбция замещенных альдегидов на поверхности исследованных наноразмерных оксидов приводит к увеличению положительного заряда на атоме углерода карбонильной группы, что может повысить реакционную способность альдегидов в реакциях.

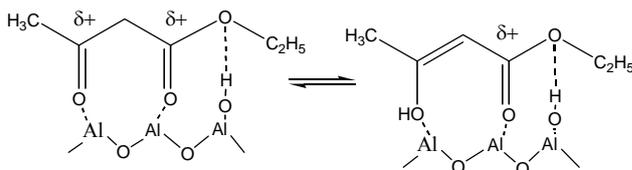


Рис. 1а. Сорбция ацетоуксусного эфира на нанооксид алюминия

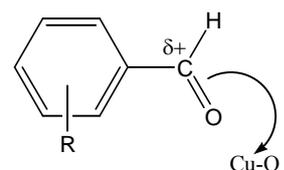


Рис. 1б. Сорбция бензальдегида на оксид меди

\* Нанооксиды меди и алюминия получены газофазным методом в ИФМ УрО РАН (лаборатория профессора Ермакова А.Е.)

## СД-I-4

Проведенные исследования позволили нам разработать одnoreакторный способ получения нифедипина с выходом более 80%. Полученные результаты открывают перспективу для дальнейшей оптимизации метода синтеза нифедипина и его аналогов, а также создания конкурентоспособной технологии получения препарата.

Сорбат	Изменения валентных колебаний карбонильной группы				
	TiO <sub>2</sub> * 7 H <sub>2</sub> O	CuO (нано)	CuO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (нано)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Масляный альдегид	188-192	177	15	153	148
Кротоновый альдегид	173-174	157	отс. <sup>2</sup>	117	отс. <sup>2</sup>
Бензальдегид	171-178	150	15 <sup>1</sup>	148	144
<i>o</i> -нитробензальдегид	53	3	7	4	4
<i>m</i> -нитробензальдегид	75	197	Нет изм	-3	-9
О-гидроксibenзальдегид (салициловый)	124	126	124	127	126
П-метоксибензальдегид (анисовый)	145-151	145	отс. <sup>2</sup>	-	отс. <sup>2</sup>
2,3- дихлорбензальдегид	156	124	123	-	отс. <sup>2</sup>
Ацетоуксусный эфир	195	209	отс. <sup>2</sup>	215	192

<sup>1</sup> – происходит окисление до бензойной кислоты

<sup>2</sup> – сорбции нет

Работа выполнена при поддержке Президиума РАН (проект «Гетерогенные катализаторы с использованием наноразмерных металлов и их оксидов»); РФФИ (грант 07-03-96111-р\_урал\_a); Корейского исследовательского института атомной энергии (контракт 01/06 «Разработка новых хиральных каталитических систем на основе нанокристаллических металлов и их оксидов»).

Литература:

- [1] Fedorova O.V., Ovchinnikova I.G., Kharchuk V.G., Rusinov G.L., Uimin M.A., Mysik A.A., Yermakov A.Ye., Uhm Y.R., Rhee C.K. Charushin V.N. // Abstracts of the 8<sup>th</sup> International Symposium on Nanocomposites and nanoporous materials. Jeju Haevichi Resort, Korea. – 2007. – P. 181-182
- [2] Харчук В.Г., Корякова О.В., Хмара Е.Ф., Уймин М.А. // Аналитика и контроль. – 2005. – Т.9. – №4. – С. 423-427.

## СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ УГОЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ КОМПЛЕКСНОЙ ОЧИСТКИ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Гордина Н.Е.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново*

*E-mail: [gordina@isuct.ru](mailto:gordina@isuct.ru)*

Возрастающая потребность рынка в чистой фосфорной кислоте приводит к поиску новых перспективных технологических решений по ее получению. В основном кислоты чистых марок получают путем очистки экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) различными методами, среди которых можно выделить и сорбционный способ очистки. Однако, из-за высокой химической активности горячей фосфорной кислоты возникает проблема подбора эффективных адсорбентов стойким к агрессивным средам. Данным требованиям полностью удовлетворяют угли. В работе [1] показано, что применение угольных адсорбентов при очистке ЭФК совместно с отдувкой фтористых соединений из кислоты газовым теплоносителем позволяет увеличить скорость удаления фтористых соединений в газовую фазу и повысить эффективность осаждения соединений Si, Fe, Al, Ca, Mg в твердую.

В данной работе с целью получения образцов с различной дефектной структурой и свойствами использовалась механохимическая активация углей в присутствии различных модификаторов, с последующим прокаливанием образцов в инертной среде.

Полученные образцы подвергались испытаниям различными методами, в их числе: ИК-спектроскопия, элементный анализ, рентгенофазовый анализ, потенциометрическое титрование образцов и др.

Из данных элементного анализа следует, что в ходе процесса модификации угля происходит изменение его качественного и количественного составов. Данный факт обусловлен особенностью структуры угля, а именно тем, что пакеты его слоев содержат по краям углеродные атомы, имеющие ненасыщенные химические связи и именно такое энергетическое состояние позволяет углям поглощать различные гетероатомы [2].

В ходе модификации углеродного сорбента происходит преобразование его структуры, о чем свидетельствует появление или смещение, а также изменение интенсивности некоторых полос поглощения на ИК-спектрах образцов, подверженных механохимической активации. Анализируя данные изменения, можно предположить, что в процессе взаимодействия угля с модификатором происходит восстановление

## СД-I-5

катиона последнего, в то время как полисопряженные связи в угле окисляются, а анион модификатора внедряется в уголь в качестве противоиона, тем самым, изменяя состав, структуру и свойства угля.

Необходимо отметить также и тот факт, что модифицирование угля приводит к увеличению среднего размера кристаллитов. Однако, с учетом исследований по распределению частиц по радиусам видно, что средний размер агрегатов составляет более 10 мкм. Это в свою очередь указывает на блочную структуру полученных сорбентов, т.е. крупных агрегатов, образованных кристаллитами размером 10-20 Å.

На основании данных потенциометрического титрования установлена природа активных поверхностных центров. Проведен корреляционный анализ возможности использования регламентируемых технических условий активных углей для характеристики их сорбционной способности относительно ионов  $F^-$  и  $Si^{4+}$  в растворах ЭФК. Проведенные испытания показали, что из-за больших размеров адсорбируемых молекул основную роль в процессе адсорбционной очистки ЭФК играют мезопоры, при этом происходит хемосорбция примесей за счет кислотно-основного взаимодействия с активными центрами на поверхности угля. Кроме того в работе установлена прямая зависимость между данными сорбционной емкости по метиленовому голубому и сорбционной способностью углей по отношению к ионам фтора и кремния, что делает возможными применение стандартных методик испытания углей и для систем ЭФК – уголь.

### Литература:

- [1] *Кочетков С.П.* Концентрирование и очистка экстракционной фосфорной кислоты/ С.П.Кочетков, Н.Н.Смирнов, А.П.Ильин, Иван.гос.хим.-технол.ун-т. – Иваново, 2007. – 310с.
- [2] *Кинле Х., Бадер Э.* Активные угли и их промышленное применение: Пер. с нем. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.

**РАЗРАБОТКА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ НАНЕСЕННЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ ТОНКОЙ ОЧИСТКИ АЗОТОВОДОРОДНОЙ СМЕСИ И  
ВОДОРОДА ОТ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРИМЕСЕЙ**

Дульнев А.В., Дормидонтова С.Г.

*ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», Новомосковск*

[avdulnev@yandex.ru](mailto:avdulnev@yandex.ru)

Наиболее ярким примером очистки водородсодержащих газов от кислородсодержащих примесей ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ) может служить процесс метанирования (гидрирования), применяющийся во всех современных крупнотоннажных производствах аммиака. В настоящее время этот процесс преимущественно осуществляется на никелевых катализаторах смешанного типа, содержащих от 30 до 60% оксида никеля и имеющих форму таблетки или кольца.

В промышленных условиях реакции гидрирования кислородсодержащих примесей, из-за незначительной концентрации последних, протекают в основном в области внешней диффузии, когда скорость превращения исходных веществ существенно зависит от величины геометрической поверхности катализатора, поэтому применение нанесенных катализаторов сложных форм с высокоразвитой внешней поверхностью представляет большой практический интерес. Нанесенные катализаторы сложной геометрической формы обладают значительными преимуществами: обеспечивают малый перепад давления, имеют высокую прочность и термостойкость, обеспечивают хорошие условия тепло- и массообмена. За счет развитой контактной поверхности обеспечивается повышенное использование внутренней поверхности катализатора, что дает возможность сократить количество дорогостоящего активного компонента в катализаторе, а значит снизить его стоимость. Процесс может быть осуществлен при высоких объемных скоростях, что приводит к увеличению производительности единицы объема катализатора. Однако одной из основных проблем, мешающих внедрению в промышленность катализаторов метанирования нанесенного типа, является трудность получения и поддержания в высокодисперсном состоянии активного компонента (никеля) на носителе. Для получения необходимой активности размер кристаллитов должен быть порядка нескольких нанометров.

Для решения этой проблемы нами были проведены исследования по пропитке носителя катализатора конверсии метана сложной геометрической формы (перфорированный шар) на основе  $\alpha-Al_2O_3$ , а также носителя на основе  $\gamma-Al_2O_3$ .

## СД-I-6

Носители пропитывали методом окунания в растворе нитрата никеля с последующей сушкой и прокаливанием. Для получения высокодисперсного оксида никеля была применена сложная активирующая добавка в пропиточный раствор на основе элементов III-VI групп периодической системы. Проводили от одной до четырех пропиток. Концентрация NiO в катализаторах составляла 12-18%. Представленные в таблице 1 характеристики полученных нанесенных катализаторов показывают, что дисперсность активного компонента в образцах с активирующей добавкой значительно выше, чем в образцах, полученных пропиткой только в растворе никеля, и не уступает дисперсности никеля в промышленных смешанных катализаторах типа НКМ-1.

Таблица 1

Характеристики образцов катализаторов, полученных методом пропитки.

Носитель	Пропитка	Размер кристаллитов NiO в исходном катализаторе, нм	Размер кристаллитов Ni в катализаторе после восстановления в водороде при 400 °С, нм	Размер кристаллитов Ni в катализаторе после перегрева в ABC при 500 °С, нм
На основе $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Раствор никеля	55	45	55
	Раствор никеля с активирующей добавкой	<5	8	8
На основе $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Раствор никеля	15	20	25
	Раствор никеля с активирующей добавкой	<5	8	8

Предварительные испытания каталитической активности полученных образцов нанесенных катализаторов показали, что она находится в одном диапазоне с активностью промышленного катализатора метанирования НКМ-1 при значительно меньшем содержании активного компонента.

**СУРЬМАСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СИСТЕМЫ  
ИЗБИРАТЕЛЬНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ НИЗШИХ ПРЕДЕЛЬНЫХ  
УГЛЕВОДОРОДОВ**

Зотов В.Ю., Шукин В.П.

*Тольяттинский государственный университет, Тольятти*

*Институт химии и инженерной экологии, Тольятти*

*E-mail: [nv-a@yandex.ru](mailto:nv-a@yandex.ru)*

Сурьмянооксидные системы впервые привлекли к себе внимание в начале 60-х годов прошлого века в качестве катализаторов парциального окисления низкомолекулярных олефинов. Отдельные бинарные сурьмянооксидные композиции оказались весьма активными и селективными в окислительном дегидрировании бутенов и изопентенов в бутadiен и изопрен, окислении пропилена и изобутилена в акролеин и метакролеин, окислительном аммонолизе пропилена и изобутилена в акрилонитрил и метакрилонитрил [1]. Современные исследования показывают возможность эффективного использования подобных систем для окисления низших предельных углеводородов, а новые методы синтеза с применением нанотехнологий позволят в будущем создавать катализаторы с запрограммированными свойствами [2].

Металл-сурьмяные оксидные катализаторы обычно готовят через гидроксиды металлов и сурьмы, которые получают растворением металлов или их оксидов в азотной кислоте, либо осаждением аммиаком из хлоридов металлов [3]. В первом случае порошкообразные олово и сурьму (либо оксиды сурьмы:  $Sb_2O_3$  или  $Sb_2O_5$ ) отдельно обрабатывают кипящей концентрированной азотной кислотой. Такое взаимодействие обычно приводит к образованию нерастворимых гидроксидов соответствующих металлов. Затем растворы с выпавшими осадками и смесь кипятят некоторое время до прекращения выделения оксидов азота. Осадок отделяют от раствора, промывают водой, сушат при 100-120 °С и прокаливают.

Более приемлемым способом получения гидроксидов является их осаждение из растворов хлоридов металлов и трихлорида (или пентахлорида сурьмы) действием аммиака. Предложен также простой по технологии и экологически чистый метод синтеза сурьмяных катализаторов, заключающийся в прокаливании смеси оксидов металлов и сурьмы [4]. В качестве исходных веществ предпочтительно три- и пентаоксиды сурьмы. В этом случае влажную пасту из смеси оксидов сушат при 120 °С, а затем 16 часов прокаливают при 600–800 °С учитывая тепловую стойкость оксидов промоторов.

## СД-I-7

Катализаторы, приготовленные на основе сурьмы разной валентности показывают существенные различия в свойствах и особые свойства катализаторам придает пентаоксид сурьмы. В нашем случае для его получения использовался метод действием на треххлористую сурьму  $\text{H}_2\text{O}_2$  [5].

Учитывая рассмотренные методы получения каталитических систем на основе  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  с применением таких промоторов как W, P, Mo, V, Ni тремя методами были синтезированы 3 серии катализаторов без носителя. Методом соосаждения, смешиванием твердых компонентов и синтез по гелтехнологии который приближает их к наноструктурам. Предварительные исследования катализаторов в реакции окисления пропана показали более высокую окислительную и дегидрирующую активность катализаторов первой серии полученных осаждением аммиаком, при этом сравнительно малую избирательность по продуктам неполного окисления, в частности, акролеину. Анализ показал, что при прокаливании при  $650\text{ }^\circ\text{C}$  часть сурьмы возгонялась, и состав катализатора менялся. Катализаторы второй серии приготовленные твердым смешением показали более низкую активность, а их селективность по альдегидам также оказалась невысокой. Катализаторы полученные по гелтехнологии оказались самыми избирательными по альдегидам хотя и обладают меньшей общей активностью. Применение матрицы планирования эксперимента позволило упорядочено и целенаправленно синтезировать серию катализаторов с разным процентным содержанием активных компонентов, что позволит оптимизировать процесс приготовления катализаторов по главному параметру – выходу целевых продуктов.

Литература:

- [1] Шукин В.П. Неполное окисление и окислительное дегидрирование низших предельных углеводородов на гетерогенных катализаторах. Дисс. док. хим. наук. Алмата, 1981.
- [2] Nilsson J., Landa-Canovas A.R., Hansen S., Andersson A. An investigation of the Al-Sb-V-W-oxide system for propane ammoxidation. // Journal of Catalysis. 1999. V. 181. P. 442-457.
- [3] Алхазов Т.Г., Марголис Л.Я., Высокоселективные катализаторы окисления углеводородов, М.: Химия, 1988, с. 175.
- [4] Зенковец Г.А., Тарасова Д.В., Никоро Т.А., Гаджиева Ф.С. Синтез оксидного железосурьмяного катализатора методом смешения. // Кинетика и катализ. 1984. т. 25. № 5. с. 1243.
- [5] Зенковец Г.А., Тарасова Д.В., Оленькова И.П. Состав и свойства продуктов окисления  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  перекисью водорода. // Известия СО АН СССР, сер. хим. наук, 1984, №4, с. 45.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА НА НАНОКОМПОЗИТНЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Капокова Л.Г., Коробицына Л.Л., Восмерилов А.В.

*Институт химии нефти СО РАН, Томск*

*kl@ipc.tsc.ru*

Высококремнеземные цеолиты (ВКЦ) типа ZSM-5 являются эффективными катализаторами процесса конверсии метанола. Кислотные и каталитические свойства цеолитов можно изменять путем их модифицирования элементами различных металлов, которые вводят в состав цеолитов методами пропитки, ионного обмена и механического смешения с порошками оксидов металлов. В последнее время уделяется большое внимание исследованиям, связанным с возможностью использования наноразмерных порошков металлов для модифицирования цеолитных систем.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния способа введения железа в цеолит на активность, селективность и стабильность катализаторов в процессе конверсии метанола. Исходный цеолит с силикатным модулем 60 (K0) был получен методом гидротермального синтеза с использованием гексаметилендиамина в качестве темплата. Синтез проводили при температуре 175 °С в течение 4 суток. Модифицирование исходного цеолита железом проводили следующими способами: механическим смешением с наноразмерным порошком (НПП) железа (K1), пропиткой водным раствором  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (K2), введением железа в структуру цеолита на стадии гидротермального синтеза (K3). Средний размер наночастиц железа составлял 40-70 нм. Содержание оксида железа во всех катализаторах составляло 1,5 % мас.

Полученные катализаторы были исследованы методами РФА и ИК-спектроскопии. Кислотные свойства изучены методом температурно-программированной десорбции (ТПД) аммиака. Все синтезированные цеолиты имели степень кристалличности более 90 % и принадлежали к типу ZSM-5.

Каталитические испытания образцов проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора ( $V = 5 \text{ см}^3$ ) при объемной скорости подачи метанола  $1 \text{ ч}^{-1}$ , температуре 390 °С и атмосферном давлении. Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии. Время стабильной работы в течение одного межрегенерационного цикла определяли экспресс-методом, основанным на перемещении максимума теплового фронта реакции по слою катализатора.

## СД-I-8

Как видно из приведенных в таблице данных, срок стабильного действия модифицированных цеолитов существенно выше, чем для исходного цеолита, и он зависит от способа введения железа. Это различие связано с состоянием атомов железа в структуре цеолита. Так, модифицирование на стадии гидротермального синтеза приводит к изоморфному замещению кремния на железо в каркасе цеолита, тогда как при модифицировании методами пропитки и механического смешения

железо может находиться в катионных позициях и быть окклюдированным внутри каналов или на внешней поверхности цеолита в составе солей или оксидов. Данные ТПД аммиака показали, что введение железа приводит к снижению силы и концентрации кислотных центров цеолита, что оказывает влияние на состав продуктов конверсии метанола. Все катализаторы имели высокую каталитическую активность, степень конверсии метанола во всех случаях составляла 100 %. Введение железа в цеолит приводит к снижению выхода газообразных алканов и увеличению выхода олефинов  $C_2-C_4$ . Наиболее высокую селективность в конверсии метанола в олефины проявил образец К3, выход олефинов  $C_2-C_4$  на этом катализаторе увеличивается почти в 2,5 раза по сравнению с исходным образцом К0. Основными продуктами жидкой фазы являются ароматические углеводороды, количество которых снижается при использовании в процессе конверсии метанола железосодержащих цеолитов. Наименьший выход аренов наблюдается на образце К3, в то время как выход изоалканов  $C_{5+}$  на нем максимальный по сравнению с другими катализаторами.

Таким образом, способ введения железа в цеолит оказывает существенное влияние на его физико-химические и каталитические свойства в процессе конверсии метанола. Железосодержащие цеолиты характеризуются более высоким сроком стабильного действия и на них образуются газообразные и жидкие продукты с повышенным содержанием олефинов и изоалканов.

**Таблица.** Влияние способа введения железа в цеолит на состав продуктов превращения метанола и срок службы катализатора

Выход продуктов, %	Катализаторы			
	К0	К1	К2	К3
$\Sigma C_1-C_4$	55,0	43,9	39,6	35,6
алканы $C_1-C_4^*$	81,7	82,2	78,7	66,4
алкены $C_2-C_4$	3,8	4,1	6,1	14,6
$\Sigma C_{5+}$	43,5	55,7	60,3	64,1
алканы $C_{5+}^{**}$	0,1	0,1	0,2	0,6
алкены $C_{5+}$	0,1	0,1	0,5	2,8
изоалканы $C_{5+}$	1,9	2,1	4,5	9,4
арены	96,1	93,0	89,6	83,7
Срок службы, ч	62	100	141	435

\* – содержание в газообразной фазе;

\*\* – содержание в жидкой фазе.

**ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ С ВЫСОКОЙ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ,  
КАК МАТРИЦ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ**

Ковалев М.К., Могильников К.П.<sup>1</sup>, Семенова О.И.<sup>1</sup>, Кручинин В.Н., Мельгунов М.С.

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

<sup>1</sup>*Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск*

*E-mail: [mkovalev@catalysis.ru](mailto:mkovalev@catalysis.ru)*

В литературе химические сенсоры подразделяют на 2 основные группы – электрохимические и оптические [1]. В обоих случаях на поверхности сенсора имеются некоторые рецепторы (чувствительные группы). При взаимодействии детектируемого вещества с рецепторами электрохимических сенсоров происходит изменение свойств (проводимости, емкости и т.п.) детектирующего слоя. Для оптических сенсоров изменяются оптические свойства детектирующего слоя. Электрохимические сенсоры наиболее удобно использовать для детектирования простых молекул в газовой фазе, а в жидкой (особенно в водной) среде их использование затруднено из-за возможной проводимости самих жидкостей. Оптические сенсоры могут работать как в газовой, так и в жидкой фазах.

Чувствительность химических сенсоров зависит от количества рецепторов на поверхности, соответственно, немаловажную роль играет доступная поверхность носителя. Пленки на основе силикатных мезопористых мезофазных материалов обладают наиболее высокими значениями удельной площади поверхности для силикатных материалов и их стенки могут быть модифицированы различными функциональными группами. В связи с этим, полученные сенсоры на основе таких пленок, будут обладать в 2-3 раза большим количеством рецепторов на единицу чувствительного слоя.

В работе приведены результаты получения и исследования тонких пленок (толщина 250-300 нм) на основе мезопористых мезофазных силикатов с различной структурой каналов пор. Так же выявлены условия получения пленок с заданной ориентацией цилиндрических пор относительно поверхности. Полученные пленки обладают высокой механической прочностью и гидротермальной стабильностью.

Литература:

[1] С. Sanchez, C. Boissière, D. Grosso, C. Laberty, L. Nicole, Chem. Mater., 2008, 20, p.682–737.

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ВОДОРОДА И МОНООКСИДА УГЛЕРОДА  
НА Pt(Pd)-ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, СФОРМИРОВАННЫХ ПРИ  
ВОССТАНОВЛЕНИИ ВОДОРОДОМ**

Лесняк В.В., Яцимирский В.К., Киндер Т.Д., Болдырева О.Ю.

*Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Киев, Украина,*

*E-mail: [lisnyak@chem.univ.kiev.ua](mailto:lisnyak@chem.univ.kiev.ua)*

В данной работе представлены результаты изучения каталитической активности и кинетических закономерностей реакции окисления  $H_2$  и  $CO$  (использующихся в процессах, имеющих энергетическую направленность) на сформированных при восстановлении водородом в присутствии Pt(Pd) оксидах:  $V_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$ . Высокая активность этих катализаторов по сравнению с Pt(Pd) катализаторами, нанесенными на инертный носитель, обусловлена образованием поверхностных дефектов при восстановлении. При изучении характеристик катализаторов: фазового состава, состава и строения приповерхностного слоя, зарядового состояния металлов в приповерхностном слое и морфологии нано- и микрочастиц Pt(Pd) использован комплекс физических методов (РФА, РСМА, РФЭС, СЭМ, ТЭМ). Для наиболее активных катализаторов, исследованных методами РФЭС и ЭМ, до и после катализа, установлено, что приповерхностный слой наиболее активных образцов содержит нестехиометрические оксиды  $MO_x$  ( $4 < x \leq 5$ ) и  $H_xVO_3$  (для ванадиевых катализаторов), содержание которых в слое доминирует по сравнению с не восстановленными пентаоксидами. Установлены корреляции между каталитической активностью и типом и размерностью частиц, формирующих приповерхностный слой. На всех изученных катализаторах кинетика реакции окисления  $H_2$  удовлетворительно описывается в рамках механизма Или-Ридила: реакция осуществляется путем взаимодействия  $H_2$  газовой фазы с кислородом, адсорбированным на поверхности. Кинетические закономерности окисления  $CO$  для Pt(Pd)/ $V_2O_{5-x}$ , имеющие сложный характер, описаны с использованием комплексного механизма [1], включающего гетерогенный и гетерогенно-гомогенные пути протекания реакции.

Литература:

- [1] *Lesnyak V.V., Yatsimirskii V.K., Gut I.N., Boldyreva O.Yu.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2008. Vol. 82, № 9. P. 1456-1459.

**ИЗУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУР NbO<sub>x</sub>/Nb(110) МЕТОДАМИ РФЭС, РФД И СТМ**

Разинкин А.С., Шалаева Е.В., Кузнецов М.В.

*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург*[andrey@razinkin.ru](mailto:andrey@razinkin.ru)

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгеновской фотоэлектронной дифракции (РФД) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) исследованы упорядоченные наноструктуры NbO<sub>x</sub>, созданные на поверхности Nb(110) при отжиге кристалла до  $T \sim 2200$  К в СВВ-условиях ( $10^{-8}$  Па). Определена атомная структура поверхностного NbO-слоя, проведен анализ фотоэлектронных спектров внутренних электронных состояний и валентной полосы. Предложена модель структуры NbO/Nb(110).

Изучаемая система интересна как в фундаментальном плане установления механизмов и кинетики зарождения поверхностных наноструктур, так и с точки зрения практических приложений, в частности, создания элементов нанoeлектроники, спинтроники и т.д. Рассматриваемые подходы могут быть распространены на другие системы и процессы: эксперименты по адсорбции газов, осаждение тонких пленок и покрытий, гетерогенный катализ и др. В настоящей работе все эксперименты проводились *in situ* в вакуумном комплексе на базе электронного спектрометра ESCALAB MK II и состыкованного с ним сканирующего туннельного микроскопа OMICRON.

СТМ-эксперименты показали (рис.1), что на поверхности Nb(110) формируется казиупорядоченные линейчатые структуры, объединяющие  $10 \pm 1$  атомов ниобия в окружении кислорода. Данные структуры образуются в процессе отжига Nb-кристалла в вакууме за счет сегрегации на поверхности кислорода, растворенного в объеме металла. Фурье-анализ СТМ-изображений свидетельствует о формировании двумерной сверхструктуры с параметром  $a=1.27$  нм и  $b=3.47$  нм. Поскольку в плоскости (110) кубической решетки существует два эквивалентных направления  $\langle 111 \rangle$ , сверхструктура образуется в двух направлениях, ориентированных друг относительно друга на  $\sim 60^\circ$ .

Методом РФЭС исследованы спектры внутренних электронных Nb3d- и O1s-состояний атомов ниобия и кислорода в созданных NbO-структурах на поверхности Nb(110). В спектрах O1s-кислорода обнаружены полосы от двух химически неэквивалентных состояния O-атомов со значениями  $E_{св.}=531.85$  эВ и  $E_{св.}=530.05$  эВ.

## СД-I-11

Полоса с большей энергии связи принадлежит атомам кислорода в  $\text{NbO}_x$ -структурах на  $\text{Nb}(110)$ , второе состояние мы связываем с хемосорбированной формой кислорода. Анализ фотоэлектронных спектров  $\text{Nb}3d$ -ниобия и валентной полосы позволил связать химическую форму поверхностных оксидных структур с монооксидом  $\text{NbO}_{x \sim 1.0}$ . Толщина  $\text{NbO}$ -слоя по данным угловой зависимости РФЭС не превышает два монослоя при степени покрытия поверхности 0.33.

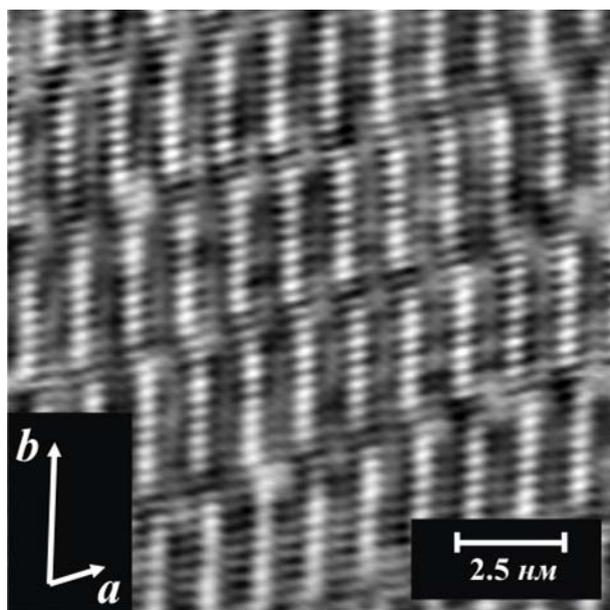


Рис. 1. СТМ-изображение двумерной сверхструктурной решетки  $\text{NbO}_x/\text{Nb}(110)$ . Параметры сверхструктуры  $a=1.27$  нм и  $b=3.47$  нм.

Сканирующая туннельная микроскопия позволяет хорошо определять структурные позиции атомов ниобия и в меньшей степени подходит для изучения позиций кислорода на поверхности. Локализация атомов кислорода по отношению к позициям  $\text{Nb}$  в сверхструктурной решетке определены методом РФД, который хорошо дополняет результаты СТМ. Установлено, что треть от общего числа атомов кислорода на поверхности расположена в тетраэдрических междоузлиях в составе линейчатых  $\text{Nb}$ -структур, визуализированных на СТМ-изображениях. Оставшийся кислород локализован на поверхности между  $\text{Nb}$ -цепочками и, вероятно, находится в хемосорбированной атомарной форме. Полученные экспериментальные РФД-данные сопоставлены с результатами теоретических РФД-расчетов в рамках моделирования однократного рассеяния сферических волн (ssc-sw).

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ (грант 08-03-00043).

**ТЕКСТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ КЕРМЕТОВ  
ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ  
ПОРОШКООБРАЗНЫХ АI-СОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ**

Усольцев В.В., Тихов С.Ф., Садыков В.А., Цыбуля С.В., Саланов А.Н.,

Голубкова Г.А.<sup>1</sup>, Ломовский О.И.<sup>1</sup>

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

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела СО РАН, Новосибирск*

[usoltsev@catalysis.ru](mailto:usoltsev@catalysis.ru)

Механохимическая активация (МА) является удобным способом активации твердого тела и получения стабильных твердых растворов и интерметаллидов. Особый интерес представляет использование механохимически активированных металлических порошков, для получения новых материалов методами порошковой металлургии и СВС-синтеза [1,2]. В работе [3] авторами рассматривался оригинальный способ синтеза пористого тела – гидротермальное окисление порошков металлического алюминия, приводящее к новому материалу  $Al_2O_3/Al$  кермету.

В данном исследовании метод гидротермального окисления применен к порошкообразным сплавам Cr или Fe с алюминием, полученным механохимической активацией порошков индивидуальных металлов. Термообработка продуктов окисления в гидротермальных условиях приводит к формированию оксидной матрицы, связывающей между собой неокислившиеся частицы порошкообразного сплава в механически прочное тело. Показано, что стадия механохимической активации металлов в значительной степени определяет не только их размер и форму частиц, но также их химический состав.

На примере Cr-Al и Fe-Al керметов изучены закономерности формирования пористой структуры керметов в зависимости от времени МА порошкообразного сплава. В работах [4] показано, что насыпная плотность определяет объем пор керметов (аналогично – пористость). Для исследуемых систем наблюдается немонотонное изменение пористости, при увеличении времени механохимической активации. Изменение кажущейся и истинной плотностей связано с процессами, протекающими на стадии гидротермального окисления и термообработки, т.е. определяется не только текстурой порошкообразного сплава, но и его химическими свойствами.

Механические свойства материалов характеризовались измерением прочности на раздавливание по образующей. Выявлено, что величина механической прочности ( $\Pi$ )

## СД-I-12

керметов изменяется немонотонно и связана с величиной пористости ( $\epsilon$ ). Это согласуется с известным уравнением Бальшина ( $\Pi = \Pi_0(1-\epsilon^m)$ ), где  $m$  – отношение общей массы материала к массе, принимающей на себя нагрузку [5]. Линеаризация экспериментальных величин прочности в зависимости от пористости в логарифмических координатах, позволила рассчитать параметр  $m$  для железо- и хромалюминиевых керметов. Для керметов на основе Cr-Al сплава показатель  $m \sim 4.5$ , а для Fe-Al  $m \sim 3.5$ , коррелируя с существенно большей общей прочностью последних.

Изучен химический состав и микроструктура частиц керметов на микронном уровне. Выявлены общие тенденции в формировании керметов при гидротермальном окислении и термообработках в зависимости от времени механохимической активации. При малых временах механохимической активации обнаружено формирование характерных слоистых частиц. По мере увеличения времени МА формируются однородные частицы, содержащие окристаллизованные хром (железо) и интерметаллиды, а также закрытые поры. Обсуждена взаимосвязь состава, текстуры, микроструктуры и механических свойств керметов, которые изменяются немонотонно от времени МА.

### Литература:

- [1] Григорьева Т.Ф., Барина А.П., Ляхов Н.З. // Успехи химии, 2001. Т. 70, № 1. С.52-71.
- [2] Болдырев В.В. Экспериментальные методы в механохимии неорганических твердых тел // Новосибирск, Наука, 1983.
- [3] Potapova Yu.V., Tikhov S.F., Sadykov V.A. and Fenelonov V.B. // React. Kinet. Catal. Lett. 2001. Vol. 73, № 1. P. 55-61.
- [4] Tikhov S.F., Potapova Yu.V., Fenelonov V.B., Sadykov V.A., Salanov A.N., Tsybulya S.V. and Mel'gunova L.F. // Кинетика и катализ, 2004. Т. 45, № 4. С.642-653.
- [5] Леонов А.Н., Сорыго О.Л., Ромашко А.Н. и др. // Кинетика и катализ, 1998. Т.39, №5, С.691-700.

**ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОНИТЕЙ  
КАТАЛИТИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ МЕТАНА  
НА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Чичкань А.С.<sup>2</sup>, Чесноков В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск*

*E-mail: [AlexCsh@yandex.ru](mailto:AlexCsh@yandex.ru)*

Водород – это один из наиболее распространенных элементов на Земле. Основное количество водорода находится в связанном состоянии. В виде соединений с углеродом водород входит в состав нефти, горючих природных газов и всех организмов. Практическое применение водорода очень разнообразно. В химической промышленности больше всего водорода расходуется на синтез аммиака. Важнейшим направлением использования является каталитическое гидрирование ненасыщенных растительных масел при получении пищевых жиров (маргарина) [1]. Как экологически чистый и высокоэффективный энергоноситель, водород имеет неоспоримые преимущества над другими энергоносителями, что открывает большие перспективы для его использования в энергетике, а так же в качестве топлива для мобильных транспортных средств.

Известные в настоящее время методы получения водорода, такие как газификация угля и паровой риформинг природного газа имеют ряд существенных недостатков. Главный из них заключается в том, что водород, полученный традиционными методами, требует очистки от оксидов углерода. Очистка повышает стоимость получаемого водорода, поэтому поиск и разработка более экологически чистого и экономически выгодного метода получения водорода является актуальной задачей. Для решения поставленной задачи предлагается новый метод разложения углеводородов на водород и углерод в виде нанонитей [2]. Следует отметить, что образующийся в процессе данной реакции водород не содержит оксиды углерода.

Для реализации этого процесса авторами был разработан активный и стабильный 70%Ni-10%Cu-10%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор, разложения метана, позволяющий получать до 150 г нитевидного углерода с 1 г катализатора при степенях превращения метана достигающих 65-70% при температурах 725-750 °С. Электронно-микроскопические исследования показали, что углеродные нанонити, образующиеся при разложении

## СД-I-13

метана, имеют морфологию типа «осьминог», т.е. одна частица катализатора инициирует рост нескольких нанонитей в разных направлениях (рис.1).

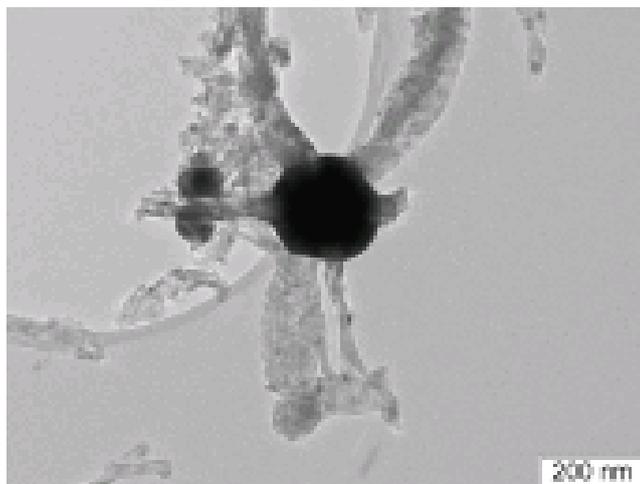


Рис. 1. ТЕМ снимок углеродных нанонитей, сформированных в процессе разложения метана на 70%Ni-10%Cu-10%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе при 700 °С.

Разработанный метод эффективно работает как метод получения водорода при использовании в качестве исходного сырья, как метана, так и природного газа.

Для реализации процесса разработана специальная установка с вращающимся реактором для получения водорода и углеродных нанонитей из природного газа. Было показано, что установка позволяет проводить процесс на 70%Ni-10%Cu-10%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе в течение 15-20 часов. Концентрация водорода на выходе из реактора превышает 70% мол.

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку работы по гранту № 07-08-00339.

### Литература:

- [1] Гринвуд Н., Эрншо А. // Химия элементов. В 2-х томах, Том 1. Изд-во Бинум. Лаборатория знаний, 2008. – Сер. Лучший зарубежный учебник.
- [2] Буянов Р.А., Чесноков В.В. // Катализ в промышленности. 2006. №2. С. 3-15.

**РЕНТГЕНОВСКИЕ ДИФРАКЦИОННЫЕ IN SITU ИССЛЕДОВАНИЯ  
АЛЮМОМАРГАНЦЕВЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОГО  
ОКИСЛЕНИЯ**

Булавченко О.А.<sup>1,2</sup>, Цыбуля С.В.<sup>1,2</sup>, Афонасенко Т.Н.<sup>3</sup>, Цырульников П.Г.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

<sup>3</sup>*Институт проблем переработке углеводородов СО РАН, Омск*

[isizy@catalysis.ru](mailto:isizy@catalysis.ru)

Алюмомарганцевые системы представляют собой высокоактивные и термостабильные катализаторы в реакции глубокого окисления бутана, СО, бензола, кумола при прокаливании системы 6-10 мол.%  $MnO_x/\gamma-Al_2O_3$  при 900-1000 °С [1]. Рост активности обусловлен появлением высокодисперсной оксидной фазы, формирующейся в результате химических и фазовых превращений в системе. Активный компонент имеет дефектную структуру, близкую к структуре тетрагональной шпинели  $\beta-Mn_3O_4$ , допированной до 15% ионами  $Al^{+3}$ . В работе [2] показано, что алюмомарганцевая активная фаза представляет собой наногетерогенную систему, являющуюся продуктом частичного распада твердого раствора  $Mn_{3-x}Al_xO_4$ . Этот твердый раствор термодинамически стабилен при температуре синтеза 950 °С ( $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$ ), но метастабилен при низких температурах, в результате чего происходит фазовое превращение при  $x < 0.9$  «кубическая  $\rightarrow$  тетрагональная шпинель». В реакторе катализатор работает в широком интервале температур и претерпевает структурные и химические превращения, поэтому необходимо исследовать его *in situ*. Вследствие экспериментальных затруднений, связанных с относительно малым содержанием алюмомарганцевой фазы в образце (8-10%  $MnO_x/\gamma-Al_2O_3$ ) структурный механизм распада высокотемпературной фазы детально не изучался. Поэтому данная работа посвящена исследованию поведения модельного катализатора, шпинели  $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$ , при нагреве и охлаждении на воздухе.

Приготовление образца с соотношением  $Mn:Al=1:1$  осуществляли методом совместного осаждения гидроксидов  $Mn$  и  $Al$  аммиаком из растворов  $Al(NO_3)_3$  и  $Mn(NO_3)_2$ , дальнейшее прокаливание происходило на воздухе при 300 °С (4 ч.). Синтезированный образец представлял собой смесь оксидов  $\beta-Mn_3O_4$ ,  $\alpha-Mn_2O_3$  и  $\gamma-Al_2O_3$ . При нагреве до 950 °С на воздухе происходило частичное окисление до

## СД-II-14

$\alpha$ - $Mn_2O_3$ , образование фазы корунда  $\alpha$ - $Al_2O_3$  и смешанной алюмомарганцевой кубической шпинели, близкой по составу к  $Mn_2AlO_4$ . В вакууме при температуре 1200 °С из исходной композиции с соотношением  $Mn:Al=1:1$  формируется алюмомарганцевая шпинель состава  $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$ , которая при медленном охлаждении в вакууме сохраняет свою кубическую структуру.

Исследовались фазовые превращения шпинели  $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$  при поэтапном (с шагом 100°) нагреве и охлаждении на воздухе в диапазоне температур 25-950 °С. При поэтапном нагреве до 800 °С наблюдается расслоение кубической шпинели и образование нанокристаллической фазы со структурой тетрагональной шпинели типа  $\beta$ - $Mn_3O_4$  и дефектной кубической шпинели  $Mn_{0.4}Al_{2.4}O_4$ . При дальнейшем увеличении температуры до 950 °С образец восстанавливает структуру и состав исходной шпинели. При поэтапном охлаждении от 950 °С до комнатной температуры, так же как и при нагреве, происходит распад  $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$  до тетрагональной шпинели на основе типа  $\beta$ - $Mn_3O_4$  (с размерами частиц по данным ТЕМ 10-15 нм) и кубической шпинели  $Mn_{0.4}Al_{2.4}O_4$ .

Эти процессы, нагрев и охлаждение, сопровождаются различным изменением параметра ячейки исходной кубической шпинели. Нагрев образца до 500 °С приводит к уменьшению параметра решетки от 8.285 Å до 8.152 Å, что свидетельствует о выходе из структуры ионов марганца, которые в дальнейшем формируют  $\beta$ - $Mn_3O_4$ . При охлаждении от 950 °С наблюдается иная ситуация, параметр решетки увеличивается от 8.285 Å до 8.316 Å, это говорит об уходе ионов алюминия из структуры шпинели в аморфнизованную фазу, которая затем превращается в  $Mn_{0.4}Al_{2.4}O_4$ . кубическая же шпинель переходит в  $\beta$ - $Mn_3O_4$ . Независимо от пути достижения 700 °С, наблюдаются похожие рентгенограммы.

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

### Литература:

- [1] *Цырульников П.Г., Сальников В.А., Дроздов В.А., Стукен С.А. и др. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32, № 2. С. 439-446.*
- [2] *Цыбуля С.В., Крюкова Г.Н., Криегер Т.А., Цырульников П.Г. // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44, № 2. С. 311-321.*

**ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА  
ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА И УГЛЕРОДА ЛУКОВИЧНОЙ СТРУКТУРЫ В  
НИЗКОЧАСТОТНОМ ДИАПАЗОНЕ 0,5 – 500 кГц**

Гаврилов Н.Н., Окотруб А.В., Булушева Л.Г.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

Измерен импеданс композитных материалов полистирола и углерода луковичной структуры (УЛС) в зависимости от массовой доли УЛС. Композиты изготовлены методом вальцевания, в качестве наполнителя использованы образцы УЛС, полученные отжигом детонационных наноалмазов при 2140 К [1]. Методом оптической спектроскопии поглощения проведено исследование однородности распределения УЛС в полимерной матрице в зависимости от числа прокаток, также показано, что гомогенность композитного материала значительно влияет на его электрофизические свойства в исследованном низкочастотном диапазоне. Рассчитанная из экспериментальных данных диэлектрическая проницаемость композитного материала хорошо соответствует данным полученным из модели Максвелл-Гарнетта. На основе сопоставления экспериментальных данных и результатов квантовохимического моделирования определены размер и форма агрегатов УЛС в композитном материале [2]. Установлено, что порог перколяции композитов достигается при содержании УЛС 35-40 wt% [3].

Литература:

- [1] *V.L. Kuznetsov, A.L. Chuvilin, Yu.V. Butenko, I.Yu. Malkov, and V.M. Titov // Chem. Phys. Lett. 1994. 222, 343.*
- [2] *O.V. Sedelnikova, N.N. Gavrilov, L.G. Bulusheva, and A.V. Okotrub «Maxwell-Garnett description of permittivity of onion-like carbon - polystyrene composites»* отправлена в *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics.*
- [3] *Н.Н. Гаврилов, А.В. Окотруб, Л.Г. Булушева, В.Л. Кузнецов, С.И. Мосеенков «Импеданс композитных материалов на основе полистирола и углерода луковичной структуры в низкочастотном диапазоне 10<sup>5</sup>-50 кГц», Письма в ЖТФ, 2009, том 35, вып. 2, с.68-74.*

## РАСЧЕТ ТЕПЛООВОГО СОСТОЯНИЯ ЧАСТИЦ ПОРОШКА ГИББСИТА В ЦЕНТРОБЕЖНОМ ФЛАШ-РЕАКТОРЕ БАРАБАННОГО ТИПА

Данилевич В.В., Захаров В.П., Танашёв Ю.Ю., Исупова Л.А.

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

[dvv@catalysis.ru](mailto:dvv@catalysis.ru)

Флаш-реакторы для термической обработки различных порошковых материалов в условиях, далеких от термодинамического равновесия, получили широкое распространение в современной химической промышленности. В большинстве своем, в основе флаш-процесса, протекающего в таких реакторах, лежит принцип импульсного нагрева исходного продукта – например, гидроксида алюминия – от раскалённого газообразного теплоносителя. В результате сверхбыстрого нагрева происходят твердофазные физические и/или химические превращения, определяющие уникальные свойства получаемого продукта. Так, путем нагрева гидроксида алюминия со скоростью более 100 град/сек можно получить наноструктурированный оксид алюминия.

В ИК СО РАН разработана новая технология повышения реакционной способности различных химических соединений, получившая название «центробежная термическая активация» (ЦТА). Один из вариантов процесса ЦТА осуществляется в центробежном флаш-реакторе барабанного типа, в котором частицы порошка почти на всем пути пребывания в нем находятся в контакте с твердыми поверхностями – нагревающей и охлаждающей [1,2]. Удельные затраты энергии в ЦТА составляют менее 4 кДж/г, в то время как при другом технологическом оформлении термической активации порошковых материалов – в токе дымовых газов – затраты составляют 7 кДж/г.

В данной работе приводятся результаты численного исследования теплового состояния порошковых материалов в центробежном реакторе барабанного типа.

В основу математической модели, описывающей тепловое состояние частиц порошка, движущихся по поверхности его барабана и испытывающих тепловое воздействие с его стороны, положены следующие допущения: а) порошок движется разреженным монослоем (взаимовлияние частиц не учитывается); б) частицы имеют сферическую форму и равны по размерам; в) частицы движутся поступательно, без вращения.

Изменение температуры  $T$  одиночной частицы порошка в ходе термической обработки формализуется следующим уравнением:

$$m \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = F \cdot \alpha \cdot (T_{\text{возд}} - T) + C_{1-2} \cdot F \cdot (T_{\text{твёрд}}^4 - T^4) \quad (1)$$

Первый член правой части уравнения (1) учитывает конвективный механизм нагрева частицы окружающей ее воздушной средой, а второй – радиационный, за счёт теплового излучения, испускаемого рабочими поверхностями реактора.

Коэффициент теплоотдачи  $\alpha$  зависит от скорости движения  $v$  частицы, которая определяется из уравнения баланса механических сил, действующих на неё:

$$m \frac{dv}{dt} = mg - F_{\text{твёрд}} - F_{\text{возд}} \quad (2)$$

Первый член правой части уравнения (2) учитывает воздействие на частицу гравитационной силы, второй – силы сухого трения частицы о поверхность барабана, третий – силы вязкого трения между частицей и окружающей ее газовой средой.

На основе сформулированной модели при помощи САПР MathCAD 14 произведен расчет теплового состояния частиц порошка гиббсита в опытно-промышленном центробежном флэш-реакторе барабанного типа. В результате получена следующая информация:

- скорость нагрева частицы до реакционной температуры составляет 1000 град/сек;
- преимущественный вклад в нагрев частицы вносит конвективный поток тепла, в то время как влияние радиационного нагрева незначительно;
- время разгона частицы до стационарной скорости пренебрежимо мало по сравнению с общим временем пребывания частицы на барабане.

Кроме того, получены полные временные развертки эволюции теплового состояния частиц, включающие в себя участки: разогрева до температуры дегидратации; дегидратации; вторичного нагрева; охлаждения/закалки в холодильнике реактора.

Литература:

- [1] *Танашёв Ю.Ю., Мороз Э.М., Исупова Л.А. и др.* // Кинетика и катализ, 2007, Т. 48, №1. С. 161-170.
- [2] *Патент РФ №2264589* // Лахмостов В.С., Танашёв Ю.Ю., Соколов Д.Н., Данилевич В.В. и др. 2005.

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ  
НАНОДИСПЕРСНОГО КАТАЛИЗАТОРА ГОРЕНИЯ В ОЛИГОМЕРНЫХ  
СВЯЗУЮЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Королева Е.В., Астафьева С.А., Вальцифер И.В., Лебедева И.И.

*Институт технической химии УрО РАН, Пермь, ул. Ак. Королева, 3*

*E-mail: [dodger78@yandex.ru](mailto:dodger78@yandex.ru)*

Для регулирования баллистических характеристик энергетических конденсированных систем (ЭКС) находят применение комплексные катализаторы горения, на основе оксида металла, нанесенного в виде нанодисперсного слоя на поверхность технического углерода. В качестве катализаторов горения используются оксиды свинца и никеля. Для реализации максимальных каталитических свойств композиционных материалов предложен подход, основанный на организации пространственного расположения катализатора в связующем. Поэтому возникает задача построения непрерывных пространственных структур комплексного катализатора в олигомерном связующем ЭКС.

В данной работе для изучения процесса структурообразования катализатора в олигомерной матрице предложено сочетание двух реологических методов: течения композиции при малой постоянной скорости сдвига с методом динамических колебаний, позволяющих исследовать изменения, происходящие в наполненной системе во времени. Параметром, по которому судили о структурообразовании катализатора в олигомерном связующем, являлась вязкость системы.

Показано влияние технологических факторов: температуры, объемного наполнения, времени структурообразования, а также природы связующего-пластификатора на построение пространственных структур комплексного нанодисперсного катализатора, с толщиной оксидного покрытия порядка 3 нм.

Изучены процессы структурообразования комплексных катализаторов, как в активном, так и инертных связующих. В качестве инертных связующих были рассмотрены – олигодивинилизопрентетрауретандиэпоксид пластифицированный диоктилсебацнатом и полидивинилизопрен, а в качестве активного – полиэфируретановый олигомер пластифицированный смесью нитроэфиров.

Проведенные исследования показали, что лучшее структурирование комплексного нанодисперсного катализатора наблюдается при использовании в качестве олигомерной основы системы полиэфируретанового олигомера пластифицированного

смесью нитроэфиров. Можно предположить, что для композиции с данной олигомерной основой, максимальное структурообразование дисперсных компонентов может быть связано с пространственной коагуляционной структурой, образовавшейся в суспензии в результате действия сил Ван-дер-Ваальса, связывающей частицы через тонкие прослойки олигомера.

В результате проведенных реологических исследований обнаружено, что с ростом температуры наблюдается увеличение вязкости системы, что объясняется ростом кинетической энергии частиц катализатора и уменьшением вязкости олигомерной матрицы и обеспечивает большую подвижность частиц катализатора. Увеличение числа эффективных столкновений обеспечивает образование пространственной структуры частицами катализатора. Также повышение вязкости системы наблюдается при увеличении содержания катализатора в композиции, что способствует процессам структурообразования.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №07-03-00050а и №08-03-00386а).*

**ДИНАМИКА ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ В ФОСФАТНО-СЕРЕБРЯНЫХ СИСТЕМАХ, НАНЕСЕННЫХ НА ДИОКСИД КРЕМНИЯ**

Мамонтов Г.В., Леонова Е.В., Изаак Т.И., Магаев О.В., Князев А.С., Водянкина О.В.

*Томский государственный университет, Томск*

*E-mail: [GrinMamontov@sibmail.com](mailto:GrinMamontov@sibmail.com)*

В связи с бурным развитием нанотехнологий интерес к наноструктурированным системам не мог не затронуть и область катализа. Для процесса парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль широко используемые поликристаллические серебряные и медные катализаторы не обладают высокой устойчивостью в условиях ведения каталитического процесса при  $T \approx 500-700$  °С. В настоящее время разработаны более активные и термоустойчивые катализаторы на основе наночастиц серебра, стабилизированных полифосфатным модификатором в матрице диоксида кремния [1]. Формирование активных центров на поверхности катализатора – наночастиц серебра – происходит под воздействием окислительно-восстановительной среды непосредственно в каталитическом процессе.

Методами ТПО/ТПВ, СДО и ИК-спектроскопии исследовано изменение химического и фазового состава модельных систем, а также состояния активного компонента под действием окислительно-восстановительных обработок в режиме ТПВ/ТПО. В качестве модельных выбраны системы:

1) механическая смесь ортофосфата серебра с грубодисперсным кварцем, обладающим низкой удельной поверхностью и отсутствием силонольных групп на поверхности;

2) ортофосфат серебра, нанесенный из аммиачного раствора на поверхность мезопористого диоксида кремния (удельная поверхность  $\approx 80$  м<sup>2</sup>/г, пористость 60 %).

Показано, что формирование наночастиц серебра размером менее 20 нм (данные СДО) происходит исключительно в модели (2). После нескольких последовательных циклов окислительно-восстановительных обработок в ТПВ/ТПО режиме данная система приходит в равновесное состояние, т.е. доля подвижного серебра, участвующего в окислительно-восстановительных процессах, остаётся неизменной. Для системы (1) после восстановления в режиме ТПВ наблюдается образование грубодисперсного серебра, которое в дальнейшем не подвергается окислению; доля подвижного серебра составляет менее 1 % от общего количества серебра в системе. Также для модели (1) наблюдается потеря P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при температурах выше 450 °С. В

модели (2) этого не наблюдается, так как фосфат прочно связывается со свободными силанольными группами на поверхности диоксида кремния с образованием Si-O-P связей (по данным ИК-спектроскопии).

Наличие фосфатного модификатора и малый размер частиц серебра делает возможным их окисление в режиме ТПО, тем самым обеспечивается подвижность серебра по реакции:  $Ag^+ + e \leftrightarrow Ag^0$ , что является важным условием функционирования подобных систем в каталитических реакциях с высокой активностью и селективностью. Для катализатора, представляющего собой нанодисперсное серебро, иммобилизованное в фосфатно-силикатной матрице, наблюдается подобное поведение при проведении таких же окислительно-восстановительных обработок. При этом следует отметить, что ТПВ спектры, полученные от реального катализатора, имеют более простое строение по сравнению со спектрами модельных систем, что свидетельствует о более высокой степени организации каталитической системы.

Работа выполнена при поддержке проекта ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» (госконтракт № 02.523.12.3023). Исследования проводились с привлечением оборудования ЦКП СКИ ТГУ.

#### Литература:

- [1] Водянкина О.В., Князев А.С., Магаев О.В., Изаак Т.И. Катализатор для синтеза глиоксаля и способ синтеза глиоксаля. Патент РФ № 2340395, МКИ В01J 23/50, С07С 47/127, заявл. 25.04.2007, опубл. 10.12.2008.

**АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ НАНОЧАСТИЦ Ni  
КОНДЕНСИРОВАННЫХ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ**

Гафнер С.Л.

*Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова,*

*пр. Ленина 90, 655017 Абакан, Россия.*

*E-mail: [sgafner@khsu.ru](mailto:sgafner@khsu.ru)*

Моделирование процессов формирования нанокластеров Ni из газовой среды было проведено в *NVE* ансамбле с использованием потенциалов сильной связи [1]. Начальной точкой процесса конденсации была конфигурация, содержащая 8000 атомов Ni распределенных в простой кубической решетке с параметром решетки в  $15 \cdot a_B$ , где  $a_B$  – радиус Бора, и использованием периодических граничных условий. Начальная скорость атомов была распределена случайным образом согласно распределению Максвелла-Больцмана при начальной температуре  $T_i = 1000$  К. Во время моделирования охлаждения системы с некоторой фиксированной скоростью до конечной температуры  $T_f = 77$  К применялся термостат Андерсена для удаления избыточной энергии из системы [2].

Используя CNA анализ [3] было проведено компьютерное исследование окружения каждого моделируемого атома до пятой координационной сферы включительно. На основе полученных данных была прослежена эволюция всей системы в течение всего времени моделирования (рис.1). Из приведенного рисунка можно видеть, что в формирующихся кластерах, атомов с локальной ГЦК структурой наблюдается всегда примерно в 1,4 раза меньше, чем с локальной ГПУ структурой [4]. Это означает, что при условии свободной конденсации из газовой фазы плотноупакованные кластеры Ni имеют, по большей части, ГПУ структуру или, правильной говоря, некоторую смесь из ГПУ и ГЦК структур. Далее рассмотрим поведение икосаэдрической (Ih) составляющей (рис.1 а). На начальной стадии процесса моделирования наблюдается устойчивый рост атомов с икосаэдрическим окружением. Структура с пятичастичной симметрией не может быть реализована в объемном образце никеля, но является энергетически наиболее выгодной для кластеров небольшого размера.

То, что количество атомов соотнесенных с Ih структурой примерно в 10 раз меньше атомов относящихся к ГЦК или ГПУ структурам на самом деле не означает того, что икосаэдрическая фаза при заданных условиях конденсации практически не реализуется. Кластер, состоящий из сотен атомов, может иметь всего лишь один атом, соотнесенный с Ih фазой, и десятки и сотни атомов, соотнесенных с ГЦК или ГПУ фазами, но

обладать практически идеальной общей икосаэдрической структурой. То есть каждый такой Ih атом более правильно рассматривать как зародыш икосаэдрической фазы в кластере, который, однако, может и не развиться в полноценную структуру. Более интересным является то, что с увеличением времени моделирования от  $t = 0,50$  нс до  $t = 3,0$  количество атомов с локальной Ih структурой уменьшается практически в два раза.

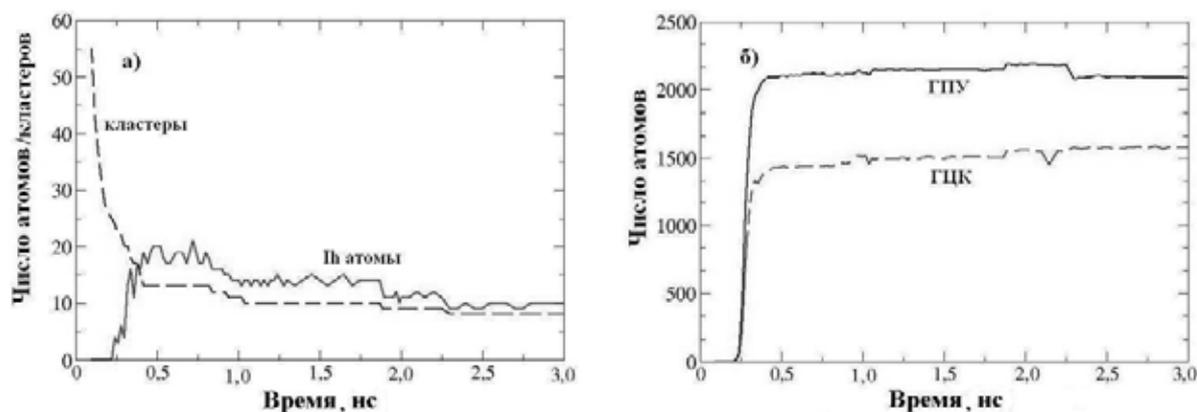


Рис. 1. График зависимости числа кластеров и атомов с локальной икосаэдрической (Ih) (а) и ГЦК, ГПУ структурой (б) от времени моделирования во время процесса конденсации системы из 8000 атомов Ni при  $V = 5445 \text{ нм}^3$ ,  $U = 0,25 \text{ пс}^{-1}$ .

Для того, что бы объяснить такое поведение Ih составляющей достаточно вернуться к рис.1 а), на котором одновременно изображено числа формирующихся кластеров и число атомов с локальным икосаэдрическим окружением. Видна очень хорошая корреляция между этими двумя числами. То есть уменьшение атомов относящихся к Ih структуре, прежде всего, связано с общим сокращением числа кластеров в моделируемом нами пространстве. Аналогичные тенденции развития структурных составляющих были найдены при моделировании в аргоновой атмосфере процессов конденсации нанокластеров железа. Однако нельзя считать, что все образующиеся при конденсации кластеры обладают икосаэдрической структурой. Некоторые из кластеров имели сразу несколько Ih зародышей, так, что в действительности наблюдалось формирование кластеров с самыми различными типами симметрии (ГЦК, ГПУ, икосаэдрической Ih и декаэдрической Dh).

Представляемая работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер гранта 09-02-98000-р\_сибирь\_a.

Литература:

- [1] F. Cleri and V. Rosato, Phys. Rev. B **48**, 22 (1993).
- [2] H.C. Anderson, J. Phys. Chem. **72**, 2384 (1980).
- [3] J.D. Honeycutt, H.C. Anderson, J. Chem. Phys. **91**, 4950 (1987).
- [4] P.M. Derlet, R. Meyer, L.J. Lewis, et. al., Phys. Rev. Lett. **87**, 205501 (2001).

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОПИЛЕНА  
МЕТОДАМИ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Шелепова Е.В.<sup>1</sup>, Ильина Е.В.<sup>1</sup>, Ведягин А.А.<sup>1,2</sup>, Мишаков И.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск*

*E-mail: shev@catalysis.ru*

За последние пять лет производство полипропилена в мире выросло на 34%. Мировой спрос на пропилен при этом ежегодно увеличивается на 6.9%, и данная тенденция, по оценкам экспертов, сохранится до 2010 года.

Большая часть выпуска пропилена приходится на долю установок пиролиза, где пропилен является побочным продуктом производства этилена. Новые технологии производства пропилена чрезвычайно актуальны в связи с тем, что рассчитанные на выпуск этилена новые установки пиролиза не удовлетворяют растущий спрос на пропилен. В качестве перспективного способа крупнотоннажного получения пропилена особое внимание привлекает процесс дегидрирования пропана.

Основным недостатком прямого дегидрирования пропана является наличие жестких термодинамических ограничений. Проведение реакции при повышенных температурах способствует интенсификации коксообразования, что в результате существенно усложняет технологическое оформление процесса. Термодинамически выгодной альтернативой данному методу получения пропилена является окислительное дегидрирование пропана. Однако и этот подход не лишен недостатков. Основная проблема заключается в том, что образующийся пропилен легко подвергается дальнейшему окислению с образованием оксида и диоксида углерода, а также низших олефинов, что значительно понижает селективность реакции.

Наиболее эффективно процесс может быть реализован в каталитическом мембранном реакторе, где стадии дегидрирования пропана и окисления водорода пространственно разнесены. Отщепляемый водород отводится через мембрану во внешнюю часть трубчатого реактора, где приводится в контакт с кислородом. Тепло, образующееся в результате окисления водорода, частично компенсирует энергетические затраты реакции дегидрирования. С другой стороны, отводимый через мембрану водород позволяет сместить равновесие реакции дегидрирования в сторону образования продуктов, тем самым повышая выход пропилена.

Данная работа построена на сравнительном анализе процессов окислительного и сопряженного дегидрирования пропана с использованием каталитического мембранного реактора. Теоретические расчеты выполнены методом математического моделирования, основанного на двумерной стационарной модели каталитического мембранного реактора [1].

Математическая модель каталитического мембранного реактора учитывает: конвективный перенос вещества по длине, диффузионный перенос вещества по радиусу, протекание химических реакций во внутренней части трубки (tube side); диффузионный перенос вещества по керамической подложке; конвективный перенос и химическую реакцию во внешней части трубки (shell side). Также модель учитывает: конвективный перенос тепла по длине, перенос тепла теплопроводностью по радиусу и тепловой эффект реакций во внутренней части трубки; перенос тепла теплопроводностью по керамической подложке; конвективный перенос тепла, теплообмен и тепловыделение в результате реакции во внешней части трубки.

Проведенное математическое моделирование каталитического мембранного реактора позволило подобрать оптимальный набор параметров, влияющих на степень превращения исходных реагентов, селективность по целевым продуктам реакции, а также минимизировать энергозатраты за счет выделяемой теплоты сопряженной реакции.

#### Литература:

- [1] *Abashar M.E.E., Al-Rabiah A.A.* // Chem. Eng. Proc. 2005. № 44, P. 1188-1196.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕРКАЛЯЦИИ ЛИТИЯ В АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

Бушуева Е.Г., Окотруб А.В., Галкин П.С., Куреня А.Г., Булушева Л.Г.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

[dusias@mail.ru](mailto:dusias@mail.ru)

Азотсодержащие нанотрубок (CNx) обладают электронными, механическими и химическими свойствами, значительно отличающимися от углеродных нанотрубках. Структура, химическое состояние атомов азота в CNx нанотрубках зависят от параметров синтеза и применяемого катализатора [1]. Наличие азота в образце приводит к изменению электрофизических свойств нанотрубок [2, 3].

Некоторые дефекты азотсодержащих нанотрубок имеют структуру вакансий, что может облегчить процесс проникновения ионов лития внутрь углеродного каркаса. Азотсодержащие углеродные нанотрубки могут оказаться перспективным материалом для изготовления отрицательного электрода в литий-ионных аккумуляторах.

Целью работы является определение влияния азота на удельную емкость углеродных нанотрубок. Экспериментально измерены зарядные и разрядные характеристики ряда образцов углеродных нанотрубок, полученных методом CVD с разным содержанием азота. В среде сухого аргона измерена электрохимическая активность образцов по отношению к реакции интеркаляции литием. В качестве электролита использовали 1М раствор LiClO<sub>4</sub>, в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана (1:1). Вспомогательный электрод и электрод сравнения были выполнены из пластинок металлического лития запрессованных на подложки из нержавеющей стали. Сепаратором являлась полипропиленовая ткань.

Было установлено, что при увеличении содержания азота до 1,2% в углеродных нанотрубках, происходит увеличение их удельной емкости в 2 раза. Максимальное содержание азота обнаружено у углеродных нанотрубках полученных на никель-цинковом в соотношении (8:2) катализаторах и составляет 2,5%. Максимальная разрядная емкость 110-125 mAh/g обнаружена для образцов, полученных с использованием никелевого катализатора.

### Литература:

- [1] A.G. Kudashov, A.V. Okotrub, L.G. Bulusheva, I.P. Asanov\*, Yu.V. Shubin, N.F. Yudanov, L.I. Yudanov, V.S. Danilovich, O.G. Abrosimov. "Influence of Ni-Co catalyst composition on nitrogen content in carbon nanotubes", Journal of Physical Chemistry, 2004, 108, 9048-9053.
- [2] L.G. Bulusheva, V.V. Belavin, A.G. Kudashov, A.V. Gusel'nikov, S.L. Molodtsov. Electronic structure and field-emission properties of nitrogen-doped carbon nanotubes Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures 2006. V. 14. P. 151-164.
- [3] A.G. Kudashov, A.V. Okotrub, N.F. Yudanov, A.I. Romanenko, L.G. Bulusheva, O.A. Abrosimov, A.L. Chuvilin, E.M. Pazhetnov, A.I. Boronin. "CVD synthethis of nitrogen contained carbon nanotubes and their electronic properties." Physics of Solid States 2006 Vol 44, P.123-125.

## НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

Козлова Е.А., Коробкина Т.П.<sup>1</sup>, Воронцов А.В.

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

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург*

[kozlova@catalysis.ru](mailto:kozlova@catalysis.ru)

Стремительное сокращение запасов нефти требует широкого развития альтернативных методов получения энергии. Особое внимание исследователей привлекает экологически чистое топливо – водород. Низкотемпературным способом получения водорода является фотокаталитическое разложение воды на кислород и водород на полупроводниковых катализаторах [1]. Для увеличения квантовой эффективности данного процесса используют не чистую воду, а растворы органических и неорганических доноров, способных отдавать электроны на восстановление воды с образованием молекулярного водорода. Использование неорганических доноров электронов позволяет получать чистый водород без примесей углекислого газа [2].

В рамках данной работы проводились эксперименты по фотокаталитическому разложению воды с системой-переносчиком заряда ( $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ). Водород выделяли из раствора сульфата церия (III), кислород – из раствора сульфата церия (IV) в герметичном фотокаталитическом реакторе с кварцевым окном при непрерывном перемешивании и освещении полным светом ртутной лампы высокого давления ДРШ-1000. Анализ содержания водорода или кислорода проводился на газовом хроматографе ЛХМ8-МД. Концентрации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  измерялась на спектрофотометре Lambda 35 PerkinElmer. В качестве катализаторов использовали чистый и платинированный диоксид титана. Для выделения кислорода был синтезирован низкотемпературный рутил с высокой удельной площадью поверхности (32 – 63 м<sup>2</sup>/г).

Самую высокую активность среди недопированного диоксида титана в реакции фотокаталитического выделения водорода показал низкотемпературный рутил с удельной площадью поверхности 63 м<sup>2</sup>/г. Его активность превосходит активность коммерческого диоксида титана Degussa P25 на 40 %.

## СД-IV-22

Было показано, что активность рутила в реакции фотокаталитического выделения кислорода линейно растет с увеличением удельной площади поверхности (Рис. 1). Нанесение платины на диоксид титана повышает его активность в фотокаталитическом выделении кислорода. Среди платинированных катализаторов наиболее высокую активность проявляет образец 1% Pt/Degussa P25, полученный методом фотонанесения платины.

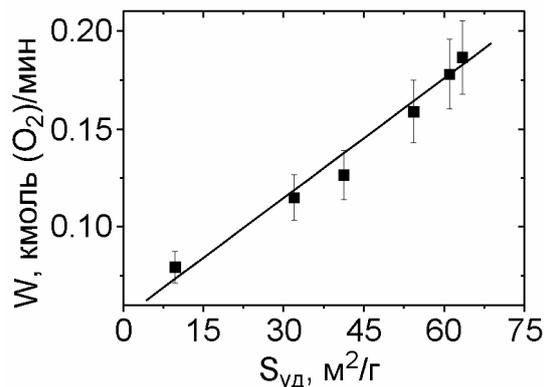


Рис. 1. Зависимость начальной скорости выделения кислорода от удельной площади поверхности образцов рутила.  
 $C_{(кат)} = 0,75$  г/л;  $C_0(Se(SO_4)_2) = 2$  мМ

Фотокаталитическое выделение водорода идет с заметной скоростью только на платинированных катализаторах. Самым активным в фотокаталитическом выделении водорода из водных растворов сульфата церия (III) оказался катализатор, 1% Pt/Degussa P25, полученный методом мягкого химического восстановления платины. Для повышения активности в реакции фотокаталитического выделения водорода, данный катализатор был обработан различными кислотами и солями, анионы которых образуют комплексы с ионом  $Se^{3+}$ , что должно приводить к повышению адсорбции на поверхности катализатора. Было показано, что обработка серной кислотой увеличивает активность в реакции фотокаталитического выделения водорода примерно на 20 %, в то время как обработка фосфорной кислотой не влияет на активность катализатора, а обработка фторидом аммония снижает скорость выделения водорода.

Работа выполнена при поддержке интеграционных проектов СО РАН № 36 и 70, интеграционного проекта Президиума СО РАН 27.56., гранта НАТО SfP-981461, и гранта МНТЦ 3305.

Литература:

- [1] Zamaraev K.I., Parmon V.N. Energy Resources through Photochemistry and Catalysis/Ed. M. Graetzel. – N.Y.: Acad. Press, 1983, P. 127.
- [2] Abe A., Sayama K., Domen K., Arakawa H. // Chem. Phys. Lett. 2001. Vol. 344, № 3-4. P. 339-344.

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА И  
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ  
МЕТАНА НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО  
НИКЕЛЯ**

Сабирова З.А., Данилова М.М., Зайковский В.И., Кузин Н.А., Кириллов В.А.,

Кригер Т.А., Рудина Н.А., Сапутина Н.Ф.

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

[sabirova@catalysis.ru](mailto:sabirova@catalysis.ru)

Нанесенные никелевые катализаторы являются преимущественными катализаторами реакции паровой конверсии метана. В качестве носителя никелевого катализатора паровой конверсии метана часто используют оксид магния, так как он снижает зауглероживание вследствие основных свойств поверхности носителя, легко образует твердые растворы с оксидом никеля из-за близости структурных параметров, что позволяет получить дисперсные кристаллиты никеля. Для осуществления эндотермической реакции паровой конверсии метана необходим интенсивный перенос тепла от внешнего источника в зону реакции. В связи с этим используемые катализаторы должны обладать высокой теплопроводностью. Наиболее перспективно применение катализаторов на металлических носителях.

Целью работы является изучение особенностей формирования активного компонента и каталитических свойств в реакции паровой конверсии метана никелевых катализаторов на основе пористого никеля.

Для приготовления никелевых катализаторов в качестве носителя использовали пористый никель в виде пластин толщиной 1 мм ( $S_{уд} \sim 0.1 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_{\Sigma} \sim 0.1 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Нанесение подложки MgO (5 вес. %) проводили методом пропитки раствором  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  с последующими сушкой и прокаливанием при 550 °С в токе  $\text{N}_2$  (носитель I) или  $\text{H}_2$  (носитель II). Никель (5-9 вес. %) наносили методом пропитки раствором  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  с последующими сушкой и прокаливанием при 450 °С в токе  $\text{N}_2$ . Катализаторы восстанавливали в токе  $\text{H}_2$  при 750 °С.

Катализаторы охарактеризованы методами РФА, низкотемпературной адсорбции азота и ПЭМ ВР в сочетании с EDX-анализом. После нанесения подложки в носителе I присутствуют фазы NiO и MgO с параметром элементарной ячейки (ПЭЯ) 4.206 Å; в носителе II - фазы металлического никеля и MgO с ПЭЯ 4.218 Å. Установлено, что в процессе формирования MgO происходит внедрение  $\text{Ni}^{2+}$ -катионов из оксидной пленки

## СД-IV-23

в подложку, которые при последующем восстановлении в водороде или под воздействием реакционной среды образуют дисперсные кристаллиты никеля ( $\sim 20 \text{ \AA}$ ). Показано, что в нанесенных катализаторах, восстановленных при  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  в  $\text{H}_2$ , фиксируется фаза твердого раствора NiO в MgO, которая исчезает после испытания в реакции. В восстановленных никелевых катализаторах, нанесенных на носители I и II, значения удельной поверхности катализаторов и размер частиц нанесенного никеля близки. Обнаружено эпитаксиальное связывание никеля подложкой MgO: грань [111] MgO стабилизирует грань [111] Ni, при этом на изображениях частиц никеля, контактирующих с MgO, наблюдается картина Муара в виде параллельных полос.

Активность катализаторов в реакции паровой конверсии метана определяли проточно-циркуляционным методом ( $p=1 \text{ атм}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=2.0$ ,  $T=750 \text{ }^\circ\text{C}$ , объемный расход  $-16850 \text{ ч}^{-1}$ ). Катализаторы с нанесенным на носители I и II никелем имеют сопоставимые значения конверсии, что является следствием близости среднего размера частиц нанесенного никеля. При увеличении содержания никеля от 5 до 8-9 вес. % активность катализаторов возрастает незначительно, что обусловлено укрупнением частиц никеля и замедлением роста его поверхности в расчете на единицу веса катализатора

При испытаниях в реакции длительностью 50 ч активность катализаторов стабильна; методом ПЭМ не обнаружено образования отложений углерода. Можно полагать, что факторами, обуславливающими устойчивость к зауглероживанию, является гидроксילирование поверхности MgO и эпитаксиальное связывание образующихся при восстановлении из твердого раствора и поверхностных соединений дисперсных кристаллитов никеля подложкой, которое, вероятно, приводит к изменению каталитических свойств катализатора и подавляет активность в реакциях, ведущих к образованию углерода. О факте взаимодействия дисперсных частиц никеля с подложкой могут свидетельствовать данные ПЭМ высокого разрешения, показывающие отсутствие оксидной фазы в дисперсном никеле ( $\sim 20\text{-}50 \text{ \AA}$ ) после прокаливании в аргоне ( $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , 2 ч).

**ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА ИЗ МЕТАНА ПРИРОДНОГО ГАЗА  
НА НИЗКОПРОЦЕНТНЫХ Ru-Pt КАТАЛИЗАТОРАХ**

Байжуманова Т.С., Тунгатарова С.А., Досумов К.

*Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского,*

*ул. Д.А. Кунаева, 142, Алматы, 050010 Казахстан,*

*[baizhuma@mail.ru](mailto:baizhuma@mail.ru), [tungatarova58@mail.ru](mailto:tungatarova58@mail.ru)*

Получение синтез-газа из метана природного газа на низкопроцентных Ru-Pt катализаторах является одной из важных и интересных проблем на сегодняшний день в области органического катализа наравне с активацией метана для целенаправленного одностадийного получения полупродуктов органического синтеза и топливных композиций с помощью нанокластерных катализаторов нового поколения. Это особенно актуально для стран, богатых газообразными предельными углеводородами – одним из наиболее перспективных и используемых топлив будущего [1]. Высокоактивные, термостабильные наноструктурные катализаторы могут быть использованы для переработки  $\text{CH}_4$  в синтез-газ и другие  $\text{H}_2$ -содержащие смеси с последующим применением в различных процессах: для синтеза метанола, в газовых турбинах в качестве основного топлива и добавок к бензину для автомобилей и др. [2].

Нами исследовался процесс селективного каталитического окисления (СКО)  $\text{CH}_4$  в синтез-газ на Ru-Pt/2%Ce/( $\theta+\alpha$ )- $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторах с различным соотношением Ru к Pt при подаче исходной смеси  $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{Ar}=1,33:0,67:98,00$  (%) и варьировании объемной скорости (W) от 1560000 до 630000  $\text{ч}^{-1}$  и времени контакта ( $\tau$ ) от  $2,3 \cdot 10^{-3}$  до  $5,7 \cdot 10^{-3}$  сек. Испытания проводились при соотношении  $\text{CH}_4:\text{O}_2=2$  и температурах 623-1223К.

Показано, что наиболее оптимальными являются катализаторы при соотношении активных компонентов 0,2%Ru+0,8%Pt и 0,3%Ru+0,7%Pt в реакции селективного окисления метана в синтез-газ без образования  $\text{CO}_2$  при сохранении соотношения  $\text{H}_2/\text{CO}=2$ , что наиболее подходит для процессов синтеза метанола и углеводородов по Фишеру-Тропшу [2]. Необходимо отметить, что селективность по водороду равна 100% при всех составах, кроме катализатора, содержащего только Ru в качестве активной фазы. Активность биметаллических катализаторов с разным соотношением Ru к Pt, нанесенных на 2%Ce/( $\theta+\alpha$ )- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , выше активности как 1%Pt, так и 1%Ru.

С целью определения температуры проведения процесса нами исследована активность катализатора при варьировании температуры от 623К до 1223К. Было

## СД-V-24

определено, что селективное образование синтез-газа ( $H_2/CO = 2,0$ ) начинается с 1073К при полной конверсии метана и 100%-й селективности по CO и  $H_2$ . Основной продукт процесса  $H_2$  начинает выделяться при 823К, с повышением температуры появляются следы CO, а также выделяется малое количество  $CO_2$ . Селективность по водороду, начиная с 1023К до 1223К, в ходе всей реакции стабильно равна 100%.

Было изучено влияние времени контакта на параметры процесса. Установлено оптимальное время контакта (4мс), при котором конверсия метана и селективность по водороду равны 100%, селективность по CO увеличивается от 95% до 100%,  $CO_2$  выделяется только в начале реакции. По результатам проделанных опытов прослеживается тенденция улучшения данных по получению конечных продуктов с уменьшением времени контакта реакции. Так, оптимальное время контакта для СКО метана в синтез-газ находится в пределах от 3,0 до 4,0мс.

При проведении экспериментов по неполному окислению метана в синтез-газ на катализаторах с наиболее подходящим соотношением активных компонентов Ru/Pt (0,48/1 атом.%) с суммой металлов 0,5% и 0,2% (0,1%Ru+0,4%Pt и 0,04%Ru+0,16%Pt) было установлено, что с уменьшением весового состава активных компонентов до 0,5% и последующим уменьшением до 0,2% с сохранением оптимального соотношения металлов в составе катализатора процесс идет с полной конверсией при селективности по синтез-газу 100% без следов  $CO_2$ , а также без предварительного восстановления катализатора перед началом опыта.

Исследование катализаторов комплексом физико-химических методов: РФА, ЭМ, ТПД водорода позволило предположить, что процесс осуществляется с высокой селективностью благодаря присутствию наночастиц Pt и Ru. Вероятно,  $CH_4$  активируется на кластерах Pt и Ru, а кислород – на наноструктурных оксидах  $CeO_2$  и  $Ce_6O_{11}$ .

### Литература:

- [1] *Попова Н.М., Досумов К.* // Катализаторы селективного окисления и разложения метана и других алканов. Алматы: Наука, 2007. 203с.
- [2] *Садыков В.А., Павлова С.Н., Бунина Р.В., Аликина Г.М. и др.* // Кинетика и катализ. 2005. Т.46, №2. С.243-268.

**ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФОЖАЗИТОВ В  
ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЛИНЕЙНЫХ  $\alpha$ -ОЛЕФИНОВ**

Бубённый С.В., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И.

*Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа*

*E-mail: [ink@anrb.ru](mailto:ink@anrb.ru)*

Как известно, олигомеры линейных  $\alpha$ -олефинов  $C_8$ - $C_{14}$ , являющиеся сырьем для получения высококачественных синтетических смазочных материалов, синтезируют в присутствии комплексов хлорида бора или алюминия. Применение эффективных гетерогенных катализаторов в процессе олигомеризации олефинов позволило бы сделать его более безопасным, исключить стоки и выбросы, уменьшить количество стадий.

В работе исследованы каталитические свойства кристаллических алюмосиликатов со структурой фожазита в олигомеризации олефинов  $C_8$ - $C_{10}$ . Цеолитные материалы получены по новой технологии на основе природных алюмосиликатов и представляют наноразмерные сростки кристаллов цеолита типа Y, не содержащие связующих веществ.

Олигомеризацию проводили в проточной установке и автоклаве при 120-250 °С.

Установлено, что основными реакциями, протекающими в присутствии цеолитных катализаторов, были изомеризация и низкомолекулярная олигомеризация олефинов  $C_8$ - $C_{10}$ . Кроме того, при температуре выше 200 °С в реакционной массе присутствовали продукты олигомеризации более легких, чем октен и децен, углеводородов  $C_nH_{2n}$  (где  $n = 9-15$ ), образовавшихся в результате деструкции исходных олефинов (ОПК).

При изомеризации олефинов происходит как перемещение двойной связи по углеводородной цепи, так и скелетная изомеризация. Среди олигомеров преобладают димеры (71-90%). Содержание тримеров значительно ниже – 9-18%, тетрамеров - 1-2%.

Показано, что с повышением температуры (180-250 °С) и концентрации катализатора (20-30%) степень превращения олефина возрастает и достигает 90-93%. При этом селективность образования димеров уменьшается, а изомеров – растет и при температуре 250 °С их количество максимально (35%).

Изучение химического состава димеров показало, что преобладают соединения с три- и тетразамещенными двойными связями, а также нафтеновыми фрагментами. Алкильные цепи олигомеров являются разветвленными.

**ПРОМОТИРОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ ПРОЦЕССА  
ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ**

Кокова Д.А., Князев А.С., Крейкер А.А., Магаев О.В., Мальков В.С., Салаев М.А.

*Томский государственный университет, Томск*

[2511@sibmail.com](mailto:2511@sibmail.com)

Гетерогенное каталитическое окисление этиленгликоля является одним из важных процессов органического синтеза. Основными путями совершенствования данного процесса, являются подбор катализатора и оптимизация его состава, улучшение конструкции реактора, введение различных добавок в катализатор и реакционную смесь [1]. Введение промотирующих добавок в катализатор позволяет достичь только временного эффекта, так как реакция протекает в агрессивной окислительно-восстановительной среде, при высоких температурах и больших линейных скоростях, вследствие чего неизбежен унос, а также перераспределение промотора в объеме катализатора. В связи с этим была рассмотрена возможность введения промотора в газовую фазу, непосредственно с реагентами.

В работе изучено влияние различных добавок: азота, воды и углекислого газа на процесс окисления этиленгликоля в глиоксаль на каталитических системах, представляющих собой высокодисперсное серебро промотированное оксидом фосфора на оксиде кремния  $Ag/P_2O_5/SiO_2$ .

Экспериментально подтверждено, что изменение содержания азота в реакционной смеси позволяет изменять селективность процесса по глиоксалу, так как соотношение скоростей образования продуктов глубокого окисления и глиоксаля определяется парциальным давлением кислорода.

При исследовании влияния на параметры процесса концентрации воды в реакционной смеси найдено оптимальное значение  $P(H_2O)$ , ниже которого наблюдается неселективное превращение этиленгликоля, а выше – нестабильность адиабатического процесса, что может быть связано с конкурентной адсорбцией воды и кислорода на активных центрах катализатора.

Обнаружено, что введение в реакционную смесь углекислого газа уменьшает выход  $CO_2$ , образующегося при глубоком окислении этиленгликоля, что позволяет судить об обратимости исследуемой реакции. На остальные параметры процесса изменение содержания в реакционной смеси  $CO_2$  в широком интервале влияет незначительно.

В целом установлено, что путем введения промотирующих добавок можно управлять основными параметрами процесса парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль.

Работы выполнены с использованием оборудования Объединенного центра коллективного пользования Томского государственного университета.

Литература:

- [1] *Водянкина О.В., Курина Л.Н., Петров Л.А., Князев А.С.* Глиоксаль / Мин-во образования и науки РФ. Томский гос. Ун-т. — М.: Academia, 2007. — 248 с.

**СВОЙСТВА АЛЮМОПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ,  
ПРИГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ ПОВЕРХНОСТНОГО  
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ТЕРМОСИНТЕЗА (ПСТ),  
В РЕАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА**

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

Темерев В.Л., Иост К.Н.

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

*E-mail: [olesyashsh@rambler.ru](mailto:olesyashsh@rambler.ru)*

Развитие способов переработки природного газа в ацетилен предполагает последующее селективное гидрирование концентрированных по ацетилену газовых смесей до этилена. В силу высокой экзотермичности реакции её следует проводить в жидкой фазе, что обеспечивает хороший теплоотвод. В этой реакции наиболее активны нанесённые палладиевые катализаторы. Поскольку свойства катализаторов определяются не только составом, но, в не меньшей степени, способом их получения, мы провели сравнительное исследование катализаторов, приготовленных традиционным способом и развиваемым в ИППУ СО РАН методом ПСТ [1-2]. ПСТ отличается экспрессностью (минуты), кратковременным тепловым воздействием на предшественники активного компонента, что во многих случаях приводит к получению дисперсных и дефектных фаз, обладающих повышенной активностью.

В таблице 1 приведены данные по способу приготовления катализаторов и по каталитическим свойствам образцов. Условия испытаний: безградиентный проточный реактор «утка», растворитель – N-метилпироллидон, состав газа: 4% об. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 2% СО, 90% Н<sub>2</sub>, 4% Не; навеска катализатора 0.5% Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.3 г; V газа = 100 мл/мин, T = 90 °С. Анализ результатов, представленных в таблице, показал, что температуры, развиваемые во фронте беспламенного горения, весьма велики – от 495 °С до 817 °С. При этом время воздействия на каждый участок образца при ширине теплового фронта ~ 5 мм варьирует для представленных катализаторов от 38.5 с до 26.3 с. Каталитические испытания свидетельствуют, что при использовании лимонной кислоты (СА) в качестве топливной добавки, чем выше температура фронта, тем меньше конверсия ацетилена. В случае использования глюкозы (GL) наблюдаем обратную картину. Кроме того, энтальпия сгорания для GL выше, чем для СА, -2816 кДж/моль и -1990 кДж/моль, соответственно [3-4]. Поэтому соотношение Pd/GL может быть меньше для прохождения ПСТ, чем в случае СА.

**Таблица 1.** Параметры ПСТ и результаты испытаний катализаторов 0,5 % Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; СА\* - лимонная кислота; GL\*\* - глюкоза.

№ образца	Способ приготовления	Параметры ПСТ		Каталитические свойства	
		Скорость фронта, мм/с	T <sub>макс.</sub> фронта, °С	Конверсия ацетилена, X, %	Селективность по этилену, S, %
1	Хемосорбция, восст-ние в Н <sub>2</sub> при 200 °С 3 ч	-	-	75,0	83,7
2	Пропитка, Pd: СА* (1:20), сушка, ПСТ	0,13	710	76,6	74,8
3	Пропитка, Pd: СА* (1:30), сушка, ПСТ	0,17	817	71,9	57,4
4	Пропитка, Pd: GL** (1:10), сушка, ПСТ	0,19	495	64,5	46,1
5	Пропитка, Pd: GL** (1:15), сушка, ПСТ	0,17	610	82,4	75,6

Сопоставление конверсий и селективностей для образцов ПСТ с катализатором, полученным традиционным методом, показывает, что образцы ПСТ уступают образцу 1, хотя катализаторы 2 и 5 близки по своим свойствам к приготовленному традиционным методом. С другой стороны, синтез катализаторов ПСТ отличается скоростью и простотой. Однако, оптимальные условия получения катализаторов, прежде всего по концентрациям и природе топливных добавок, предстоит найти.

Данная работа выполняется в рамках гранта РФФИ № 08-03-00335а.

#### Литература:

- [1] Завьялова У.Ф., Барбашова П.С. и др. // Кин. и кат. 2007. Т. 48, №1. С.171 - 176.
- [2] Завьялова У.Ф., Цырульников П.Г. и др. Патент РФ. № 2297279 с пр. от 12.08.05.
- [3] Кнунянц И.А. // Химическая энциклопедия: В 5 т.: Т 2: Мафф-Меди. 1990. 671 С.
- [4] Мищенко К.П., Равдель А.А. // Краткий справочник физико-химических величин. Л: Химия.1974. 200 С.

**УВЕЛИЧЕНИЕ ВЫХОДА ИЗОМЕРОВ ТРИМЕТИЛПЕНТАНА НА  
ПОЛИКАТИОН – ДЕКАТИОНИРОВАННОЙ ФОРМЕ ЦЕОЛИТА ТИПА Y  
МОДИЦИРОВАННОМ НАНОРАЗМЕРНЫМ ПОРОШКОМ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Шириязданов Р.Р., Рысаев У.Ш., Морозов Ю.В.<sup>1</sup>, Ахметов С.А.

*Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа*

<sup>1</sup>*ЗАО «Каучук», Стерлитамак*

*E-mail: [petroleum9@bk.ru](mailto:petroleum9@bk.ru)*

Алкилат является идеальным компонентом для получения высокооктановых бензинов, благодаря высокому октановому числу (не ниже 95), низкому давлению насыщенных паров, отсутствию серы, кислорода, азота и уникальному свойству не окисляться на воздухе.

В основе процесса получения алкилата лежит реакция алкилирования изобутана олефинами C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>. Существующие технологии производство алкилата требуют применения таких опасных и токсичных жидких катализаторов, как серная или плавиковая кислоты. При этом экономический и экологический факторы, диктуют необходимость перевода процесса алкилирования на гетерогенные катализаторы. Одним из таких, гетерогенных катализаторов являются цеолитные катализаторы. Цеолиты имеют достаточную активность для проведения процессов алкилирования и получения алкилата высокого качества, проявляя высокую селективность, активность, стабильность и способность к регенерации, необходимые для успешного проведения процесса [1].

В научной литературе имеются сведения об использовании добавок наноразмерных порошков металлов на каталитические свойства цеолитных систем в создании новых технологий синтеза органических веществ [2]. Поэтому, авторами с целью увеличения каталитической активности и реакционной способности, синтезированных ими катализаторов алкилирования, на основе ультрастабильных цеолитов типа Y в поликатион-декаатионированных формах, приготовленных по известной методике [3] было решено, дополнительно, модифицировать наноразмерным порошком редкоземельных элементов (n-RZ) методом механохимического смешения.

Испытание катализаторов проводили в проточно-циркуляционной пилотной установке, при алкилировании изобутана промышленной бутан-бутиленовой фракцией.

Параметры и показатели процесса алкилирования на немодифицированном и модифицированном n-RZ катализаторах представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры и показатели процесса алкилирования на немодифицированном и модифицированном наноразмерным порошком n-RZ катализаторах.

Параметры и показатели процесса	Катализатор	
	NaHCaRZUSY	NaHCaRZUSY/n-RZ
Температура, °С	70-90	70-90
Давление, МПа	1,8-2,0	1,8-2,0
Отношение парафин/олефин	100:1	100:1
Скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup>	1	1
Время проведения процесса, ч	45	60
Количество циклов «реакция-регенерация»	15	17
Конверсия бутиленов, % масс.	92-100	92-100
Выход алкилата на олефин, г/г бутилен	1,90-2,03	1,90-2,03
Количество изооктанов в алкилате, % масс.	73-79	78-84
Количество изомеров триметилпентана, % масс.	49-68	64-75

Как видно из результатов эксперимента модификация цеолитного катализатора алкилирования наноразмерным порошком редкоземельных элементов повысило каталитическую активность по отношению к целевому продукту – изомерам триметилпентана, а также увеличило срок службы катализатора.

#### Литература:

- [1] Д'Амико В., Гиземан Дж., Ван Брукховен Э., Ван Роэйн Э., Ноусийнен Х. // Нефтегазовые технологии. 2006. №6. С. 95-97.
- [2] Восмеринова Л.Н., Восмеринов А.В., Ечевский Г.В. // Тезисы докладов 5-ой Всероссийской цеолитной конференции. 2008. С.156-157.
- [3] Shiriyazdanov R. R., Rysaev U. Sh., Turanov A. P., Morozov Yu. V., Akhmetov S. A., Nikolaev E. A. // Petroleum Chemistry. 2009. Vol. 49, No. 1. P. 86–89.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗНОСТИ СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ СТЕКЛО-КРИСТАЛЛ  
ДЛЯ НАТРИЕВОЦИНКОВОФОСФАТНОГО СТЕКЛА СОСТАВА**

**10Na<sub>2</sub>O·57ZnO·33P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, мол%**

Сычева Г.А., Борисова Н.В.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург*

[Sycheva\\_galina@mail.ru](mailto:Sycheva_galina@mail.ru)

Композиционные материалы на базе щелочно-цинковых фосфатов обладают ценными практическими свойствами, в частности, кристаллизационными [1]. Решающую роль при кристаллизации играет поверхностная энергия  $\sigma$  на границе зародыш кристаллизации-стекло. Ранее авторами [2] была показана возможность оценки  $\sigma$  из экспериментальных значений стационарной скорости зарождения  $I_{ст}$  и времени индукционного периода  $t_{инд}$  с привлечением известных из литературы данных по разности свободных энергий  $\Delta\varphi$  стекла и зародыша на единицу объема зародыша для щелоче-силикатных стекол. Такие данные есть для дисиликата лития [3] и метасиликата натрия [4]. В данной работе получена температурная зависимость  $\Delta\varphi$  для натриевоцинково-фосфатного стекла состава 10Na<sub>2</sub>O·57ZnO·33P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> мол%, в котором основной кристаллической фазой является Na<sub>2</sub>ZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, из зависимостей теплоемкости стекол  $C_p(c)$  и кристаллов  $C_p(k)$ , полученных в работе [5]. Эти зависимости для Na<sub>2</sub>ZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> описываются полиномами:  $C_p(c, k) = a_0 + a_1T + a_2T^{-2} + a_3T^2 + a_4T^3$ , Дж/г-атом·К. Значения коэффициентов полиномов для данного стекла и кристаллов приведены в табл.1 [5]. Используя хорошо известное уравнение Шредера, рассчитаны энтропии и энтальпии плавления в интервале температур 533-723К и  $\Delta\varphi = \Delta H_T - T\Delta S_T$ . Температурная зависимость  $\Delta\varphi$  меняется линейно от 13 кдж/моль при 533К до 0 при температуре плавления.

Литература:

- [1] *Quinn C., Beall G., Dickenson J.* // Bull. Span. Soc. Ceram. Glasses. – 1992. – **4**, - P. 79.  
 [2] *Сычева Г.А.* // Физика и химия стекла. - 1998. - **24**, № 4. - С.491.  
 [3] *Шульц М.М., Ушаков В.М., Борисова Н.В.* // Физическая химия.-1984.-**274**, № 4.- С. 865.  
 [4] *Takahashi K., Yoshio T.* // J. Ceramic Soc. Japan. -1973. – **81**, N 940. - P. 524.  
 [5] *Ушаков В.М., Борисова Н.В., Шульц М.М.* // Физика и химия стекла.-2001.- **27**, № 3.-С.390.

**«ДОНАУ ЛАБ МОСКВА»**  
ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО

**123022, Москва, Звенигородское ш., д. 5.**  
Тел. **+7(499) 256-26-40**  
факс **+7(499) 256-26-62**  
e-mail: [office-ru@donaulab.com](mailto:office-ru@donaulab.com)  
e-mail: [toka@donaulab.com](mailto:toka@donaulab.com)

Фирма **DONAU LAB AG**, Швейцария, и отделения фирмы во всех восточно-европейских странах более 37 лет представляет оборудование изготовления ведущих приборостроительных западно-европейских компаний, таких как **Metrohm** (автоматические хроматографы, титраторы, полярографы, pH-метры, оборудование процесс-лаб), **Buchi Flawil** (экспресс – экстракторы, НИР анализаторы, анализаторы плавления, распылительные суши, ротационные испарители), **Buchi Uster** (реактора), **Applikon** (решения для промышленности на основе электрохимических анализов). Десятки компаний-изготовителей стран Западной Европы, применяющие новейшие технологии в изготовлении, многолетний опыт в производстве и высокую культуру в методическом обеспечении, много лет сотрудничают с фирмой DONAU на основе соглашений по представлению их продукции в странах дунайского бассейна, России и СНГ.

Отделения группы DONAU LAB AG имеют свое присутствие в 18-ти странах Восточной Европы. В большинстве этих стран мы занимаемся продажами на государственном и региональном уровне и имеем офисы, состоящие из высококвалифицированных специалистов.

Мы стремимся усовершенствовать сеть компаний и офисов для того, чтобы максимально полно соответствовать требованиям наших клиентов. Так, в 2008 году было принято и реализовано решение увеличить присутствие компании на территории России открытием дополнительных офисов в городах Санкт-Петербург, Нижний Новгород, Новосибирск. В планах компании представлять свои интересы и в Уральском регионе.

Оборудование, которое мы представляем на рынке используется в различных отраслях для решения большого количества задач – это нефтехимия, химия продуктов высокой чистоты, общая химия, производство синтетических материалов. Одним из приоритетных направлений деятельности компании является наука.

Нашими клиентами являются ведущие научно исследовательские институты и промышленные предприятия, имеющие свои лаборатории, среди них:

- Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова;
- Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева;
- Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН;
- Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН;
- Новосибирский государственный университет;
- Томский государственный университет;
- НИОСТ (Томскнефтехим);
- НИИ полимеров;
- Нижнекамскнефтехим и другие.

Если Вам необходимо решать насущные проблемы в лаборатории или технологическом процессе наши специалисты и специалисты компаний-изготовителей помогут найти решение, подберут оборудование, предложат методы решения задач на основе мирового опыта применения. Наши специалисты произведут запуск оборудования в работу и обучение Вашего персонала, поставят на гарантийное обслуживание.

Наша компания и партнеры – фирмы производители оборудования регулярно обновляют линейный ряд своей продукции, выпуская на рынок новейшие свои разработки. Ярким примером тому может служить представленные на международной выставке AACHEMA-2009 распылительная сушилка Nano Spray Dryer B-90 и прибор для определения точки плавления Melting Point M-865 швейцарской фирмы BUCHI.

**Компания Донау Лаб Москва будет рада сотрудничеству с Вами на региональном и федеральном уровнях.**



## СПИСОК УЧАСТНИКОВ

**Ульяна Валерьевна Анчарова**

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

**Телефон:** (383) 336-38-32

**Факс:** (383) 332-28-47

**E-mail:** [ancharova@gmail.com](mailto:ancharova@gmail.com)

**Юрий Иванович Бауман**

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

**Телефон:** (383) 32-69-766

**E-mail:** [bauman@catalysis.ru](mailto:bauman@catalysis.ru)

**Юлия Николаевна Беспалко**

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

**Телефон:** (383) 32-69-511

**E-mail:** [Bespalko@catalysis.ru](mailto:Bespalko@catalysis.ru)

**Алексей Сергеевич Бобин**

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

**Телефон:** (383) 330-66-81

**E-mail:** [bobin@catalysis.ru](mailto:bobin@catalysis.ru)

**Надежда Владимировна Бреева**

Российский химико-технологический  
университет им. Д.И. Менделеева  
Миусская пл., д.9  
125480 Москва

**Телефон:** (4862) 45-90-41

**Факс:** (4862) 45-90-41

**E-mail:** [n\\_breeva@mail.ru](mailto:n_breeva@mail.ru)

**Ольга Александровна Булавченко**

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

**Телефон:** (383) 330-63-00

**Факс:** (383) 330-80-56

**E-mail:** [isizy@catalysis.ru](mailto:isizy@catalysis.ru)

**Евгений Анатольевич Булучевский**

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

**Телефон:** (3812) 67-03-14

**Факс:** (3812) 64-61-56

**E-mail:** [bulu@ihcp1.oscsbras.ru](mailto:bulu@ihcp1.oscsbras.ru)

**Евдокия Геннадьевна Бушуева**

Институт неорганической  
химии им. А.В. Николаева СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 3  
630055 Новосибирск

**Телефон:** (383) 330-53-52

**Факс:** (383) 330-53-52

**E-mail:** [dusias@mail.ru](mailto:dusias@mail.ru)

**Марина Сергеевна Валова**

Институт органического  
синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН  
ул. Академическая, 20  
620219 Екатеринбург

**Телефон:** (343) 362-34-57

**E-mail:** [maria\\_pt@mail.ru](mailto:maria_pt@mail.ru)

**Алексей Николаевич Воденников**

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

**Телефон:** (383) 32-69-535

**E-mail:** [qvan@mail.ru](mailto:qvan@mail.ru)

**Николай Николаевич Гаврилов**

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

**Телефон:** (383) 333-16-92

**E-mail:** [gavrilov2038@gmail.com](mailto:gavrilov2038@gmail.com)

**Дмитрий Владимирович Голинский**

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

**Телефон:** (3812) 67-33-34

**Факс:** (3812) 64-61-56

**E-mail:** [goldim@ihcp1.oscsbras.ru](mailto:goldim@ihcp1.oscsbras.ru)

**Алексей Владимирович Губарь**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Телефон:** (383) 32-69-782  
**E-mail:** [gubar@catalysis.ru](mailto:gubar@catalysis.ru)

**Владимир Владимирович Данилевич**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Телефон:** (383) 32-69-493  
**E-mail:** [dvv@catalysis.ru](mailto:dvv@catalysis.ru)

**Демид Валерьевич Демидов**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Телефон:** (383) 32-69-774  
**E-mail:** [demidoff@catalysis.ru](mailto:demidoff@catalysis.ru)

**Елена Игоревна Елькина**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Телефон:** (383) 32-69-731  
**E-mail:** [elkina\\_elena@ngs.ru](mailto:elkina_elena@ngs.ru)

**Валерия Игоревна Зарубина**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Телефон:** (383) 330-76-72  
**E-mail:** [zarubina@catalysis.ru](mailto:zarubina@catalysis.ru)

**Владислав Юрьевич Зотов**  
Тольяттинский государственный  
университет  
ул. Мира, 123  
445667 Тольятти  
**Телефон:** (482) 53-94-54  
**E-mail:** [nv-a@yandex.ru](mailto:nv-a@yandex.ru)

**Максим Григорьевич Иванов**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Телефон:** (383) 32-69-597  
**E-mail:** [mr.ivanov@ngs.ru](mailto:mr.ivanov@ngs.ru)

**Александр Леонидович Ивановский**  
Институт химии твердого тела УрО РАН  
ул. Первомайская, 91  
620041, ГСП-145 Екатеринбург  
**Факс:** (343) 3744495  
**E-mail:** [ivanovskii@ihim.uran.ru](mailto:ivanovskii@ihim.uran.ru)

**Екатерина Владимировна Ильина**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Телефон:** (383) 32-69-406  
**E-mail:** [chebka@bk.ru](mailto:chebka@bk.ru)

**Максим Олегович Казаков**  
Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
**Телефон:** (3812) 67-03-14  
**Факс:** (3812) 64-61-56  
**E-mail:** [max@ihcp1.oscsbras.ru](mailto:max@ihcp1.oscsbras.ru)

**Кирилл Витальевич Казанцев**  
Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
**E-mail:** [smolikov@ihcp1.oscsbras.ru](mailto:smolikov@ihcp1.oscsbras.ru)

**Лейла Гафиулловна Капокова**  
Институт химии нефти СО РАН  
пр. Академический, 3  
634021 Томск  
**E-mail:** [kll@ipc.tsc.ru](mailto:kll@ipc.tsc.ru)

**Антон Александрович Карачаров**  
Институт химии и химической  
технологии СО РАН  
ул. Карла Маркса, 42  
660049 Красноярск  
**Телефон:** (391) 249-48-85  
**Факс:** (391) 212-47-20  
**E-mail:** [karacharov@icct.ru](mailto:karacharov@icct.ru)

**Олег Владимирович Климов**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Телефон:** (383) 330-98-27  
**Факс:** (383) 330-80-56  
**E-mail:** [klm@catalysis.ru](mailto:klm@catalysis.ru)

**Алексей Сергеевич Князев**  
Томский государственный университет  
пр. Ленина, 36  
634050 Томск  
**Телефон:** (3822) 42-03-86  
**Факс:** (3822) 52-95-85  
**E-mail:** [kas854@mail.ru](mailto:kas854@mail.ru)

**Михаил Константинович Ковалев**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Телефон:** (383) 330-92-55  
**E-mail:** [mkovalev@catalysis.ru](mailto:mkovalev@catalysis.ru)

**Виктор Леонидович Кожевников**  
Институт химии твердого тела УрО РАН  
ул. Первомайская, 91  
620041, ГСП-145 Екатеринбург  
**Телефон:** (343) 374-52-19  
**Факс:** (343) 374-44-95  
**E-mail:** [kozhevnikov@imp.uran.ru](mailto:kozhevnikov@imp.uran.ru)

**Екатерина Александровна Козлова**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Телефон:** (383) 333-16-17  
**Факс:** (383) 333-16-17  
**E-mail:** [kozlova@catalysis.nsk.su](mailto:kozlova@catalysis.nsk.su)

**Дарья Алексеевна Кокова**  
Томский государственный университет  
пр. Ленина, 36  
634050 Томск  
**E-mail:** [2511@sibmail.com](mailto:2511@sibmail.com)

**Елена Владимировна Королева**  
Институт технической химии УрО РАН  
Академика Королева, 3  
614013 Пермь  
**Телефон:** (342) 237-82-90  
**Факс:** (342) 237 82 90  
**E-mail:** [dodger78@yandex.ru](mailto:dodger78@yandex.ru)

**Алексей Александрович Крейкер**  
Томский государственный университет  
пр. Ленина, 36  
634050 Томск  
**Телефон:** (3822) 42-03-86  
**Факс:** (3822) 52-95-85  
**E-mail:** [krejker@sibmail.com](mailto:krejker@sibmail.com)

**Иван Михайлович Кривобоков**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Телефон:** (383) 32-69-432  
**E-mail:** [kim@catalysis.ru](mailto:kim@catalysis.ru)

**Михаил Владимирович Кузнецов**  
Институт химии твердого тела УрО РАН  
ул. Первомайская, 91  
620041, ГСП-145 Екатеринбург  
**Факс:** (343) 374-44-95  
**E-mail:** [kuznetsov@ihim.uran.ru](mailto:kuznetsov@ihim.uran.ru)

**Александр Валентинович Лавренов**  
Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
**Телефон:** (3812) 67-33-32  
**Факс:** (3812) 64-61-56  
**E-mail:** [lavr@ihcp1.oscsbras.ru](mailto:lavr@ihcp1.oscsbras.ru)

**Наталья Николаевна Леонтьева**  
Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
**Телефон:** (3812) 67-22-16  
**Факс:** (3812) 64-61-56  
**E-mail:** [n\\_n\\_leonteva@list.ru](mailto:n_n_leonteva@list.ru)

**Петр Владимирович Липин**  
Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
**Телефон:** (3812) 67-23-65  
**Факс:** (3812) 64-61-56  
**E-mail:** [lipin@ihcp1.oscsbras.ru](mailto:lipin@ihcp1.oscsbras.ru)

**Максим Николаевич Лихацкий**  
Институт химии и химической  
технологии СО РАН  
ул. Карла Маркса, 42  
660049 Красноярск  
**Телефон:** (391) 249-48-85  
**Факс:** (391) 212-47-20  
**E-mail:** [lixmax@icct.ru](mailto:lixmax@icct.ru)

**Александр Валерьевич Лозовский**  
Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А.В. Думанского НАН Украины  
бульв. Вернадского, 42  
03680 Киев  
**Телефон:** +380444240196  
**Факс:** +380444240196  
**E-mail:** [avatar@anix.name](mailto:avatar@anix.name)

**Олег Валерьевич Магаев**  
Томский государственный университет  
пр. Ленина, 36  
634050 Томск  
**Телефон:** (3822) 42-03-86  
**Факс:** (3822) 52-95-85  
**E-mail:** [mov\\_26@mail.ru](mailto:mov_26@mail.ru)

**Григорий Владимирович Мамонтов**  
Томский государственный университет  
пр. Ленина, 36  
634050 Томск  
**Телефон:** (3822) 42-03-86  
**Факс:** (3822) 52-95-85  
**E-mail:** [GrinMamontov@sibmail.com](mailto:GrinMamontov@sibmail.com)

**Андрей Викторович Матвеев**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Телефон:** (383) 32-69-732  
**E-mail:** [matveev@catalysis.ru](mailto:matveev@catalysis.ru)

**Наталья Васильевна Мезенцева**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Телефон:** (383) 330-87-63  
**Факс:** (383) 330-80-56  
**E-mail:** [mnv@catalysis.ru](mailto:mnv@catalysis.ru)

**Игорь Витальевич Мелихов**  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова,  
химический факультет  
Ленинские горы, 1, ГСП-1, строение 3  
119991 Москва  
**E-mail:** [melikhov@radio.chem.msu.ru](mailto:melikhov@radio.chem.msu.ru)

**Илья Владимирович Мишаков**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Телефон:** (383) 32-69-406  
**E-mail:** [mishakov@catalysis.ru](mailto:mishakov@catalysis.ru)

**Инна Юрьевна Мутас**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Телефон:** (383) 32-69-606  
**Факс:** (383) 330-62-97  
**E-mail:** [mutas@catalysis.ru](mailto:mutas@catalysis.ru)

**Дмитрий Владимирович Новиков**  
Томский государственный университет  
пр. Ленина, 36  
634050 Томск  
**Телефон:** (3822) 42-03-86  
**Факс:** (3822) 52-95-85  
**E-mail:** [lcr@mail.tsu.ru](mailto:lcr@mail.tsu.ru)

**Анна Михайловна Озерова**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**E-mail:** [ozerova@catalysis.ru](mailto:ozerova@catalysis.ru)

**Оксана Сергеевна Павлова**  
Томский государственный университет  
пр. Ленина, 36  
634050 Томск  
**Телефон:** (3822) 42-03-86  
**Факс:** (3822) 52-95-85  
**E-mail:** [oks\\_chem@mail.ru](mailto:oks_chem@mail.ru)

**Илья Константинович Пак**  
Томский государственный университет  
пр. Ленина, 36  
634050 Томск  
**Телефон:** (3822) 42-03-86  
**Факс:** (3822) 52-95-85  
**E-mail:** [iljapak@mail.ru](mailto:iljapak@mail.ru)

**Анастасия Викторовна Пашигрева**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Телефон:** (383) 32-69-410  
**Факс:** (383) 330-80-56  
**E-mail:** [pav@catalysis.ru](mailto:pav@catalysis.ru)

**Евгений Валентинович Поляков**  
Институт химии твердого тела УрО РАН  
ул. Первомайская, 91  
620041, ГСП-145 Екатеринбург  
**Телефон** (343) 374-48-14  
**Факс:** (343) 374-44-95  
**E-mail:** [Polyakov@ihim.uran.ru](mailto:Polyakov@ihim.uran.ru)

**Ольга Владимировна Протасова**  
Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
**Телефон:** (3812) 67-22-16  
**Факс:** (3812) 64-61-56  
**E-mail:** [protasova@ihcp1.oscsbras.ru](mailto:protasova@ihcp1.oscsbras.ru)

**Андрей Сергеевич Разинкин**  
Институт химии твердого тела УрО РАН  
ул. Первомайская, 91  
620990 Екатеринбург  
**Телефон:** (343) 362-33-56  
**Факс:** (343) 374-44-95  
**E-mail:** [andrey@razinkin.ru](mailto:andrey@razinkin.ru)

**Залия Амировна Сабирова**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Телефон:** (383) 32-69-402  
**E-mail:** [sabirova@catalysis.ru](mailto:sabirova@catalysis.ru)

**Ольга Анатольевна Савинская**  
Институт химии твердого тела и  
механохимии СО РАН  
ул. Кутателадзе, 18  
630128 Новосибирск  
**E-mail:** [nouvelle84@gmail.com](mailto:nouvelle84@gmail.com)

**Владислав Александрович Садыков**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Телефон:** (383) 330-87-63  
**Факс:** (383) 330-80-56  
**E-mail:** [sadykov@catalysis.ru](mailto:sadykov@catalysis.ru)

**Евгений Алексеевич Соловьев**  
Новосибирский государственный  
технический университет  
проспект Карла Маркса, 20  
630092 Новосибирск  
**Телефон:** (383) 346-08-01  
**Факс:** (383) 346-08-01  
**E-mail:** [easoloviov@mail.ru](mailto:easoloviov@mail.ru)

**Вера Сергеевна Солодовниченко**  
Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
**Телефон:** (3812) 56-16-21  
**E-mail:** [faithes@yandex.ru](mailto:faithes@yandex.ru)

**Елена Витальевна Уржумова**  
Институт химии нефти СО РАН  
пр. Академический, 3  
634021 Томск  
**Телефон:** (3822) 49-24-91  
**Факс:** (3822) 49-14-57  
**E-mail:** [dmps@ipc.tsc.ru](mailto:dmps@ipc.tsc.ru)

**Владимир Валерьевич Усольцев**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**E-mail:** [usoltsev@catalysis.ru](mailto:usoltsev@catalysis.ru)

**Джалил Фаридович Хабибулин**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Телефон:** (383) 32-69-505  
**E-mail:** [jalil@catalysis.ru](mailto:jalil@catalysis.ru)

**Ольга Сергеевна Халипова**  
Томский государственный университет  
пр. Ленина, 36  
634050 Томск  
**Телефон:** (3822) 42-08-02  
**E-mail:** [onm@xf.tsu.ru](mailto:onm@xf.tsu.ru)

**Александр Константинович Худорожков**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Телефон:** (383) 32-69-460  
**E-mail:** [hak@catalysis.ru](mailto:hak@catalysis.ru)

**Ольга Алексеевна Чиркова**  
Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
**Телефон:** (3812) 67-04-11  
**E-mail:** [chirkova@ihcp1.oscsbras.ru](mailto:chirkova@ihcp1.oscsbras.ru)

**Александра Сергеевна Чичкань**  
Новосибирский государственный  
технический университет  
пр. Карла Маркса, 20  
630092 Новосибирск  
**Телефон:** (383) 32-69-792  
**E-mail:** [AlexCsh@yandex.ru](mailto:AlexCsh@yandex.ru)

**Юлия Александровна Чумаченко**  
Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
**Телефон:** (3812) 67-03-14  
**Факс:** (3812) 67-33-32  
**E-mail:** [juliana@ihcp1.oscsbras.ru](mailto:juliana@ihcp1.oscsbras.ru)

**Олеся Олеговна Шишкина**  
Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
**Телефон:** (3812) 67-22-75  
**Факс:** (3812) 64-61-56  
**E-mail:** [dash@ihcp1.oscsbras.ru](mailto:dash@ihcp1.oscsbras.ru)

**Дмитрий Андреевич Шляпин**  
Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
**Телефон:** (3812) 67-22-75  
**Факс:** (3812)64-61-56  
**E-mail:** [dash@ihcp1.oscsbras.ru](mailto:dash@ihcp1.oscsbras.ru)

**Максим Павлович Юткин**  
Институт неорганической  
химии им. А.В. Николаева СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 3  
630090 Новосибирск  
**E-mail:** [maxim.yutkin@gmail.com](mailto:maxim.yutkin@gmail.com)

**Андрей Борисович Ярославцев**  
Институт общей и неорганической  
химии им. Н.С. Курнакова РАН  
Ленинский пр-т, 31  
117907 Москва  
**E-mail:** [yaroslav@igic.ras.ru](mailto:yaroslav@igic.ras.ru)

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ</b> .....	3
<b>ПЛ-1</b> <b>Кожевников В.Л.</b> ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МЕМБРАННЫХ РЕАКТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА.....	4
<b>ПЛ-2</b> <b>Ивановский А.Л.</b> КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ, МЕХАНИЧЕСКИХ, ТЕРМИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР.....	5
<b>ПЛ-3</b> <b>Мишаков И.В., Ведягин А.А.</b> УГЛЕРОДНЫЕ НАНОВОЛОКНА И НАНОТРУБКИ: СИНТЕЗ, УСТРОЙСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ .....	7
<b>ПЛ-4</b> <b>Кузнецов М.В.</b> ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И СТМ-МИКРОСКОПИЯ КАК МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ.....	9
<b>ПЛ-5</b> <b>Мелихов И.В.</b> ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭВОЛЮЦИИ СВОЙСТВ КАТАЛИЗАТОРА ПРИ ЕГО ПРИГОТОВЛЕНИИ И ИСПОЛЬЗОВАНИИ.....	10
<b>ПЛ-6</b> <b>Садыков В.А.</b> НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ДИЗАЙНА НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СРЕДНТЕМПЕРАТУРНЫХ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И СТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ БИОТОПЛИВА В СИНТЕЗ-ГАЗ И ВОДОРОД.....	12
<b>ПЛ-8</b> <b>Лавренов А.В.</b> КАТАЛИЗАТОРЫ И ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ БЕНЗИНОВЫХ ТОПЛИВ .....	15
<b>ПЛ-9</b> <b>Климов О.В.</b> СОВРЕМЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРООЧИСТКИ.....	17
<b>СЕКЦИЯ I. СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ</b> .....	19
<b>УД-I-1</b> <b>Анчарова У.В., Кожемяченко А.С., Ляхов Н.З., Немудрый А.П., Савинская О.А., Цыбуля С.В.</b> ЭФФЕКТЫ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ КИСЛОРОД-ПРОВОДЯЩИХ ПЕРОВСКИТАХ .....	20
<b>УД-I-2</b> <b>Елькина Е.И., Барматова М.В., Стонкус О.А., Мельгунов М.С.</b> НОВЫЕ ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ С МОРФОЛОГИЕЙ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА», ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ДЛЯ ЗАДАЧ АДСОРБЦИИ И КАТАЛИЗА.....	22
<b>УД-I-3</b> <b>Юткин М.П., Дыбцев Д.Н.</b> НОВЫЕ ГОМОХИРАЛЬНЫЕ ПОРИСТЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ И ОЧИСТКИ.....	24

УД-I-4	<b>Соловьев Е.А., Кувшинов Г.Г.</b> ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА, ПОЛУЧАЕМОГО ПИРОЛИЗОМ ПРОПАНА НА Ni-Cu КАТАЛИЗАТОРАХ.....	26
УД-I-5	<b>Бауман Ю.И., Мишаков И.В., Ведягин А.А., Буянов Р.А.</b> КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН ИЗ 1,2-ДИХЛОРЕТАНА НА НИХРОМЕ.....	28
УД-I-6	<b>Солодовниченко В.С., Кряжев Ю.Г.</b> СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ХЛОРПОЛИМЕРОВ.....	30
УД-I-7	<b>Халипова О.С., Кузнецова С.А.</b> СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ CeO <sub>2</sub> ИЗ ВЫСУШЕННЫХ РАСТВОРОВ .....	32
УД-I-8	<b>Новиков Д.В., Мамонтов Г.В., Магаев О.В., Князев А.С., Кокова Д.А., Мальков В.С.</b> МЕДЬСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССА ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ .....	34
УД-I-9	<b>Лозовский А.В., Столярова И.В., Приходько Р.В., Сычев М.В., Пестунова О.П., Гончарук В.В., Пармон В.Н.</b> ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРАТ ИОНОВ, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ TiO <sub>2</sub> МОДИФИЦИРОВАННОМ СЕРЕБРОМ И МЕДЬЮ.....	35
УД-I-10	<b>Гребнев В.В., Заражевский В.И., Морозов А.Б., Фесик Е.В., Халиппа М.В., Мальчиков Г.Д.</b> ПРИМЕНЕНИЕ АВТОКЛАВНОГО СИНТЕЗА Pt-(V,Cr,Mo) ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ .....	36
УД-I-11	<b>Гафнер С.Л.</b> МОДЕЛИРОВАНИЕ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ Ni ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ.....	38
УД-I-12	<b>Леденев И.А., Сычев М.В., Гончарук В.В., Исмагилов З.Р., Яшник С.А., Пармон В.Н.</b> ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОЙ ТОПОЛОГИИ ЦЕОЛИТА НА ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ РЕАКЦИИ ДЕСТРУКЦИИ N <sub>2</sub> O.....	40
<b>СЕКЦИЯ II. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ .....</b>		<b>41</b>
УД-II-1	<b>Худорожков А.К., Бекк И.Э., Велигжанин А.А., Данилова И.Г., Зубавичус Я.В., Просвирин И.П., Бухтияров В.И.</b> ВЫЯВЛЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СОСТОЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ ПЛАТИНЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПО РЯДУ РЕПЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Pt.....	42
УД-II-2	<b>Бобин А.С., Мезенцева Н.В., Музыкантов В.С., Садыков В.А.</b> ТЕРМОПРОГРАММИРОВАННЫЙ ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ДИКИСЛОРОДА НА ЦЕРИЙ-ЦИРКОНИЕВЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, ДОПИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ .....	44
УД-II-3	<b>Демидов Д.В., Просвирин И.П., Сорокин А.М., Бухтияров В.И.</b> ПРИГОТОВЛЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ Ag/VO <sub>2</sub> КАТАЛИЗАТОРОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНА.....	46

УД-II-4	<b><u>Лихацкий М.Н., Карачаров А.А., Михлин Ю.Л.</u></b> СОСТАВ И СТРУКТУРА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПРОДУКТОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ СУЛЬФИДОМ НАТРИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПО ДАННЫМ <i>EX-SITU</i> И <i>IN-SITU</i> МЕТОДОВ.....	47
УД-II-5	<b><u>Леонтьева Н.Н., Бельская О.Б., Дроздов В.А., Лихолобов В.А.</u></b> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ СМЕШАННОГО АЛЮМОМАГНИЕВОГО ОКСИДА ИЗ ГИДРОКСИДНЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ МЕТОДОМ ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИИ.....	49
УД-II-6	<b><u>Пак И.К., Магаев О.В., Изаак Т.И., Павлова О.С., Крейкер А.А., Князев А.С., Водянкина О.В., Курина Л.Н.</u></b> РОЛЬ ГИДРОФИЛЬНЫХ И ГИДРОФОБНЫХ СВОЙСТВ МАТРИЦЫ $\text{SiO}_2$ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ АКТИВНОГО КАТАЛИЗАТОРА ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ГЛИКОЛЯ.....	51
<b>СЕКЦИЯ IV. НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОРОДНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СИСТЕМ, ТВЕРДОПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ И МЕМБРАНЫ.....</b>		53
УД-IV-1	<b><u>Иванов М.Г., Шмаков А.Н., Цыбуля С.В., Подъячева О.Ю.</u></b> КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ КИСЛОРОДНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ И ФАЗОВОЙ СТАБИЛЬНОСТЬЮ ОКСИДА $\text{CO}$ СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА .....	54
УД-IV-2	<b><u>Зарубина В.И., Павлова С.Н., Харламова Т.С., Садыков В.А., Кригер Т.А., Аликина Г.М., Музыкантов В.С., Рогов В.А., Беляев В.Д., Уваров Н.Ф.</u></b> СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ СО СМЕШАННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ .....	56
УД-IV-3	<b><u>Савинская О.А., Немудрый А.П., Надеев А.Н., Цыбуля С.В.</u></b> ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-z}$ ПЕРОВСКИТОВ .....	58
УД-IV-4	<b><u>Кривобоков И.М., Грибов Е.Н., Окунев А.Г.</u></b> ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ТВЁРДОПОЛИМЕРНЫХ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ И ИХ ИСПЫТАНИЯ В МЕТАНОЛЬНОМ ТОПЛИВНОМ ЭЛЕМЕНТЕ.....	60
УД-IV-5	<b><u>Озерова А.М., Нецкина О.В., Комова О.В., Симагина В.И., Келлерман Д.Г.</u></b> КОБАЛЬТБОРИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПОРТАТИВНЫХ ИСТОЧНИКОВ ВОДОРОДА .....	62
УД-IV-6	<b><u>Воденников А.Н.</u></b> КОМПОЗИТНЫЙ УГЛЕРОД-МИНЕРАЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЗАДАЧ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ МЕТОДОМ КОРТКОЦИКЛОВОЙ, БЕЗНАГРЕВНОЙ АДСОРБЦИИ .....	64
УД-IV-7	<b><u>Воропаев И.Н., Симонов П.А. Романенко А.В., Холодович А.Н.</u></b> ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ $\text{Pt}$ -СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ .....	66

<b>СЕКЦИЯ V. НАНОМАТЕРИАЛЫ В НЕФТЕХИМИИ, КАТАЛИТИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ ТОПЛИВ И ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ</b> .....		68
<b>УД-V-1</b>	<b><u>Булучевский Е.А., Лавренов А. В., Моисеенко М.А., Дроздов В.А., Арбузов А.Б., Гуляева Т.И.</u></b> ОПТИМИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ NiO/V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> КАК КАТАЛИЗАТОРА ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА .....	69
<b>УД-V-2</b>	<b><u>Голинский Д.В., Пашков В.В., Удрас И.Е., Буднева А.А., Паукштис Е.А., Белый А.С.</u></b> ПРИРОДА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ СОПРЯЖЕННОЙ АРОМАТИЗАЦИИ Н-БУТАНА И Н-ГЕКСАНА .....	71
<b>УД-V-3</b>	<b><u>Протасова О.В., Лавренов А.В., Булучевский Е.А., Лихолобов В.А.</u></b> АРОМАТИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА НА НАНЕСЕННЫХ КАРБИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ.....	73
<b>УД-V-4</b>	<b><u>Казаков М.О., Лавренов А.В., Бельская О.Б.</u></b> БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ Pt/SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ДЛЯ ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ БЕНЗОЛСОДЕРЖАЩИХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ.....	75
<b>УД-V-5</b>	<b><u>Уржумова Е.В., Величкина Л.М., Восмериков А.В., Ермаков А.Е.</u></b> ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ ПРЯМОГОННОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ НЕФТИ НА ЦЕОЛИТЕ, СОДЕРЖАЩЕМ НАНОПОРОШКИ Ni.....	77
<b>УД-V-6</b>	<b><u>Чумаченко Ю.А., Скорплюк А.А., Лавренов А.А.</u></b> СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ СИСТЕМ Mt/MtO <sub>x</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Mt=Pt, Pd, Ni, Co, Mo, W) КАК КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ В КОМПОНЕНТЫ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ.....	79
<b>УД-V-7</b>	<b><u>Шляпин Д.А., Шишкина О.О., Смирнова Н.С., Шитова Н.Б., Цырульников П.Г., Вершинин В.И.</u></b> АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ Pd-In(Ga)/СИБУНИТ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОГО СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА .....	81
<b>УД-V-8</b>	<b><u>Пашигрева А.В., Климов О.В., Бухтиярова Г.А., Кочубей Д.И., Зайковский В.И., Носков А.С.</u></b> КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРООЧИСТКИ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ: ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ СУЛЬФИДНЫХ CoMo ЧАСТИЦ С ОПТИМАЛЬНОЙ ЛОКАЛИЗАЦИЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ НОСИТЕЛЯ.....	83
<b>УД-V-9</b>	<b><u>Казанцев К.В., Джикия О.В., Затолокина Е.В., Кирьянов Д.И., Смоликов М.Д., Белый А.С.</u></b> ОПТИМИЗАЦИЯ СООТНОШЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРОВ В БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОКОМПЗИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ИЗОМЕРИЗАЦИИ C <sub>5</sub> И C <sub>6</sub> АЛКАНОВ .....	85
<b>УД-V-10</b>	<b><u>Липин П.В., Доронин В.П., Гуляева Т.И.</u></b> ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЦЕОЛИТНОГО КОМПОНЕНТА КАТАЛИЗАТОРА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ КРЕКИНГА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ.....	87

УД-V-11	<b><u>Мезенцева Н.В.,</u> Бунина Р.В., Аликина Г.М., Рогов В.А., Ищенко А.В., Пилипенко В.В., Садыков В.А.</b> ДИЗАЙН АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СРЕДНТЕМПЕРАТУРНЫХ ТВЕРДОКИСНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.....	89
<b>СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ .....</b>		<b>91</b>
СД-I-1	<b><u>Бервено А.В.,</u> Бервено В.П.</b> ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ ИЗ АНТРАЦИТА .....	92
СД-I-2	<b><u>Харламова Т.С., Беспалко Ю.Н.,</u> Павлова С.Н., Садыков В.А., Кригер Т.А., Лапина О.Б., Уваров Н.Ф.</b> МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОРОДПРОВОДЯЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ – СИЛИКАТОВ ЛАНТАНА СО СТРУКТУРОЙ АПАТИТА .....	94
СД-I-3	<b><u>Бреева Н.В.</u></b> НАНОДИСПЕРСНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ .....	96
СД-I-4	<b><u>Валова М.С.,</u> Титова Ю.А., Корякова О.В., Овчинникова И.Г., Федорова О.В., Русинов Г.Л.</b> ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДОВ МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ.....	97
СД-I-5	<b><u>Гордина Н.Е.</u></b> СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ УГОЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ КОМПЛЕКСНОЙ ОЧИСТКИ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ.....	99
СД-I-6	<b><u>Дульнев А.В.,</u> Дормидонтова С.Г.</b> РАЗРАБОТКА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ТОНКОЙ ОЧИСТКИ АЗОТОВОДОРОДНОЙ СМЕСИ И ВОДОРОДА ОТ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРИМЕСЕЙ.....	101
СД-I-7	<b><u>Зотов В.Ю.,</u> Щукин В.П.</b> СУРЬМАСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ - ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СИСТЕМЫ ИЗБИРАТЕЛЬНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ НИЗШИХ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ.....	103
СД-I-8	<b><u>Капокова Л.Г.,</u> Коробицына Л.Л., Восмериков А.В.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА НА НАНОКОМПЗИТНЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ .....	105
СД-I-9	<b><u>Ковалев М.К.,</u> Могильников К.П., Семенова О.И., Кручинин В.Н., Мельгунов М.С.</b> ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ С ВЫСОКОЙ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ, КАК МАТРИЦ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ.....	107
СД-I-10	<b><u>Лесняк В.В.,</u> Яцимирский В.К., Киндер Т.Д., Болдырева О.Ю.</b> КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ВОДОРОДА И МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА Pt(Pd)-ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, СФОРМИРОВАННЫХ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ВОДОРОДОМ.....	108
СД-I-11	<b><u>Разинкин А.С.,</u> Шалаева Е.В., Кузнецов М.В.</b> ИЗУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУР NbO <sub>x</sub> /Nb(110) МЕТОДАМИ РФЭС, РФД И СТМ.....	109

СД-I-12	<b><u>Усольцев В.В.</u>, Тихов С.Ф., Садыков В.А., Цыбуля С.В., Саланов А.Н., Голубкова Г.А., Ломовский О.И.</b> ТЕКСТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ КЕРМЕТОВ ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ ПОРОШКООБРАЗНЫХ Al-СОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ.....	111
СД-I-13	<b><u>Чичкань А.С.</u>, Чесноков В.В.</b> ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОНИТЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ МЕТАНА НА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ.....	113
СД-II-14	<b><u>Булавченко О.А.</u>, Цыбуля С.В., Афонасенко Т.Н., Цырульников П.Г.</b> РЕНТГЕНОВСКИЕ ДИФРАКЦИОННЫЕ IN SITU ИССЛЕДОВАНИЯ АЛЮМОМАРГАНЦЕВЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ.....	115
СД-II-15	<b><u>Гаврилов Н.Н.</u>, Окотруб А.В., Булушева Л.Г.</b> ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА И УГЛЕРОДА ЛУКОВИЧНОЙ СТРУКТУРЫ В НИЗКОЧАСТОТНОМ ДИАПАЗОНЕ 0,5 – 500 кГц.....	117
СД-II-16	<b><u>Данилевич В.В.</u>, Захаров В.П., Танашёв Ю.Ю., Исупова Л.А.</b> РАСЧЕТ ТЕПЛООВОГО СОСТОЯНИЯ ЧАСТИЦ ПОРОШКА ГИББСИТА В ЦЕНТРОБЕЖНОМ ФЛАШ-РЕАКТОРЕ БАРАБАННОГО ТИПА.....	118
СД-II-17	<b><u>Королева Е.В.</u>, Астафьева С.А., Вальцифер И.В., Лебедева И.И.</b> ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ НАНОДИСПЕРСНОГО КАТАЛИЗАТОРА ГОРЕНИЯ В ОЛИГОМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	120
СД-II-18	<b><u>Мамонтов Г.В.</u>, Леонова Е.В., Изаак Т.И., Магаев О.В., Князев А.С., Водянкина О.В.</b> ДИНАМИКА ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ В ФОСФАТНО-СЕРЕБРЯНЫХ СИСТЕМАХ, НАНЕСЕННЫХ НА ДИОКСИД КРЕМНИЯ.....	122
СД-III-19	<b>Гафнер С.Л.</b> АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ НАНОЧАСТИЦ Ni КОНДЕНСИРОВАННЫХ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ.....	124
СД-III-20	<b><u>Шелепова Е.В.</u>, <u>Ильина Е.В.</u>, Ведягин А.А., Мишаков И.В.</b> СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОПИЛЕНА МЕТОДАМИ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ.....	126
СД-IV-21	<b><u>Бушуева Е.Г.</u>, Окотруб А.В., Галкин П.С., Куреня А.Г., Булушева Л.Г.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕРКАЛЯЦИИ ЛИТИЯ В АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ.....	128
СД-IV-22	<b><u>Козлова Е.А.</u>, Коробкина Т.П., Воронцов А.В.</b> НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА.....	129
СД-IV-23	<b><u>Сабирова З.А.</u>, Данилова М.М., Зайковский В.И., Кузин Н.А., Кириллов В.А., Кригер Т.А., Рудина Н.А., Сапутина Н.Ф.</b> ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО НИКЕЛЯ.....	131

<b>СД-V-24</b>	<b><u>Байжуманова Т.С., Тунгатарова С.А., Досумов К.</u></b> ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА ИЗ МЕТАНА ПРИРОДНОГО ГАЗА НА НИЗКОПРОЦЕНТНЫХ Ru-Pt КАТАЛИЗАТОРАХ.....	133
<b>СД-V-25</b>	<b><u>Бубённов С.В., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И.</u></b> ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФОЖАЗИТОВ В ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЛИНЕЙНЫХ $\alpha$ -ОЛЕФИНОВ.....	135
<b>СД-V-26</b>	<b><u>Кокова Д.А., Князев А.С., Крейкер А.А., Магаев О.В., Мальков В.С., Салаев М.А.</u></b> ПРОМОТИРОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ ПРОЦЕССА ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ .....	136
<b>СД-V-27</b>	<b><u>Шишкина О.О., Шляпин Д.А., Шитова Н.Б., Цырульников П.Г., Темерев В.Л., Иост К.Н.</u></b> СВОЙСТВА АЛЮМОПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ ПОВЕРХНОСТНОГО САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ТЕРМОСИНТЕЗА (ПСТ), В РЕАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА.....	138
<b>СД-V-28</b>	<b><u>Шириязданов Р.Р., Рысаев У.Ш., Морозов Ю.В., Ахметов С.А.</u></b> УВЕЛИЧЕНИЕ ВЫХОДА ИЗОМЕРОВ ТРИМЕТИЛПЕНТАНА НА ПОЛИКАТИОН – ДЕКАТИОНИРОВАННОЙ ФОРМЕ ЦЕОЛИТА ТИПА Y МОДИЦИРОВАННОМ НАНОРАЗМЕРНЫМ ПОРОШКОМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ .....	140
<b>СД-V-29</b>	<b><u>Сычева Г.А., Борисова Н.В.</u></b> ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗНОСТИ СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ СТЕКЛО-КРИСТАЛЛ ДЛЯ НАТРИЕВОЦИНКОВОФOSФATНОГО СТЕКЛА СОСТАВА $10\text{Na}_2\text{O}\cdot 57\text{ZnO}\cdot 33\text{P}_2\text{O}_7$ , мол% .....	142
	<b>«ДОНАУ ЛАБ МОСКВА» .....</b>	143
	<b>СПИСОК УЧАСТНИКОВ.....</b>	144
	<b>СОДЕРЖАНИЕ .....</b>	150

2-я Всероссийская Школа-конференция  
молодых ученых

**«Функциональные наноматериалы  
в катализе и энергетике»**

*Сборник тезисов докладов  
под общей редакцией чл.-корр. РАН В.И. Бухтиярова,  
к.х.н. Е.В. Старокопя*

Тезисы подвергнуты мягкой редакторской правке,  
ответственность за содержание тезисов остается за авторами.

**Составитель:** И.Ю. Мутас

**Компьютерная обработка:** Н.А. Цыганкова

**Обложка:** Д.Ф. Хабибулин

---

Подписано в печать 19.06.09

Формат 60×84/8

Печ.л. 20

Заказ №

Тираж 100

---

Отпечатано на полиграфическом участке издательского отдела

Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5

---