

## НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ И ИНИЦИАТОРЫ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Н.П. Утробин, А.И. Леонтьева

Кафедра «Химические технологии органических веществ»,  
ГОУ ВПО «ТГТУ»

Представлена членом редколлегии профессором Н.Ц. Гапановой

**Ключевые слова и фразы:** азосочетание; алкилирование; декантация; диазотирование; изомеризация; наноматериалы; низкотемпературный крекинг; октановое число; структурированная вода (одномолекулярная, 43-молекулярная).

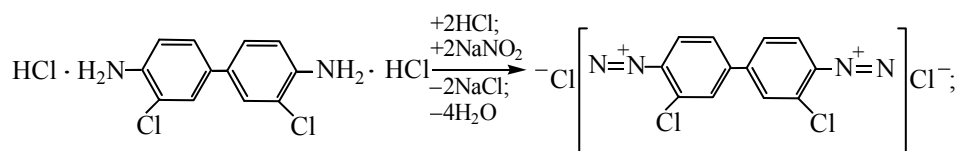
**Аннотация:** Приведены результаты исследований применения наноструктурированных материалов в качестве катализаторов и инициаторов в процессах органического синтеза.

В настоящее время одним из научных направлений кафедры ХТОВ является исследование и разработка процессов диазотирования, азосочетания, ацилирования и алкилирования с применением наноструктурированных материалов, играющих роль катализаторов и инициаторов в органическом синтезе. В результате разработаны новые технологии производства азопигментов, азокрасителей, оптических отбеливающих веществ, с применением наноструктурированных материалов [1] как на стадиях синтеза, так и на заключительных стадиях, формирующих выпускные формы продуктов. Кроме того, нами разработаны новые технологии производства присадок к моторным топливам и маслам.

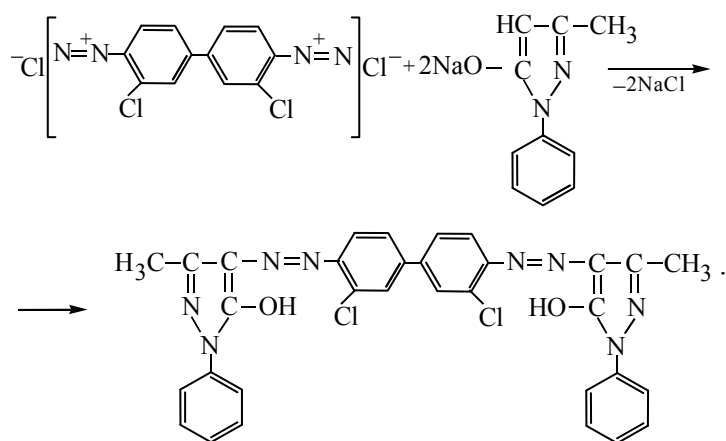
### Азокрасители и азопигменты

В основе традиционной технологии получения пигментов (на примере пигмента оранжевого Ж) лежат химические реакции:

1) диазотирование 3,3'-дихлорбензидина:



2) сочетание полученного диазосоединения с натриевой солью 1-фенил-3-метилпиразолона-5.



При введении на стадиях синтеза наноструктурированных катализаторов (металлов I, VI и VIII групп периодической системы и оксидов металлов) получен пигмент оранжевый Ж с высокими качественными характеристиками, результаты исследований образцов которого на цветоизмерительном комплексе «Макбет» относительно типа по колористической концентрации пигмента  $I$ , %, цветовым характеристикам (по оттенку  $\Delta H$ ; светлоте  $\Delta L$ , чистоте  $\Delta C$  и общему цветовому различию  $\Delta E$ ) представлены в табл. 1.

Кроме катализаторов на стадиях подготовки сырья и процессе диазотирования использовалась смесь вод, кластеры которых состоят из 1, 43, 55 молекул воды [1–8, 9], с обработкой частотно-резонансным «генератором формы» [9].

Кинетические исследования процессов диазотирования и азосочетания, проводимых по традиционной технологии и с применением наноструктурированных катализаторов (органический растворитель, содержащий наночастицы металлов с размером 3...5 нм) [10, 11], в которых титрометрическим методом оценивалось изменение концентрации диазосоединения  $C$  во времени  $\tau$ , показали, что применение наноструктурированных катализаторов способствует ускорению процесса диазотирования (рис. 1) и повышению концентрации диазосоединения в реакционной массе. Отсутствие нисходящей составляющей на кривой 2 (см. рис. 1) указывает на устойчивость диазосоединения к разложению, которое характерно для процесса синтеза, проводимого по традиционной технологии.

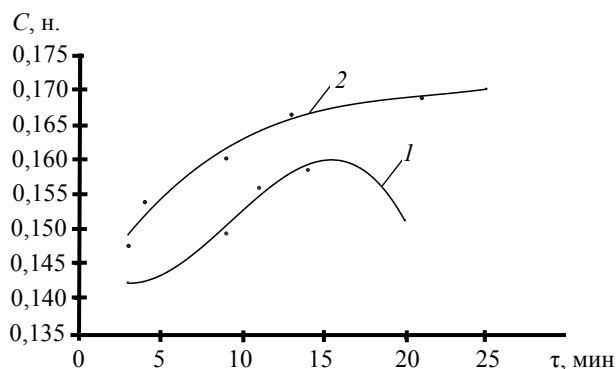
Наноструктурированные катализаторы (металлы в виде порошка с размерами частиц 50...100 и 3...5 нм в виде мицелярного раствора в органическом растворителе) значительно ускоряют процесс азосочетания (рис. 2), что приводит к уменьшению его длительности на 40 % [12, 13].

Качественные показатели пигмента оранжевого Ж (см. табл. 1) подтверждают высокую селективность процессов диазотирования и азосочетания пигментов и красителей на нанокатализаторах.

Таблица 1

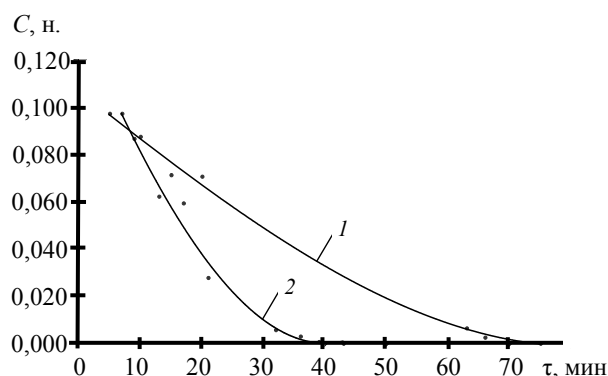
**Колористическая оценка опытных образцов пигмента оранжевого Ж**

Технология производства	Инструментальная оценка в разбеле				
	$I$ , %	$\Delta E$	$\Delta L$	$\Delta C$	$\Delta H$
Традиционная	100,07	2,24	0,59	0,21	2,15
С применением нанокатализаторов на стадиях синтеза	121,50	4,31	-0,77	3,93	1,57



**Рис. 1. Кинетические кривые процесса диазотирования при 0 °С:**

1 – по обычной технологии; 2 – с использованием наноструктурированных катализаторов



**Рис. 2. Кинетические кривые процесса азосочетания при 8 °С:**

1 – по обычной технологии; 2 – с использованием наноструктурированных катализаторов

Формирование выпускных форм пигментов и красителей связано, в основном, с процессом удаления примесей (хлоридов, сульфатов) из паст, для чего используются различные методы. Побочные продукты формируются на стадии выделения целевых веществ и их можно разделить на примеси, растворимые в жидкой фазе суспензии (водорастворимые примеси – органические и неорганические), и примеси, нерастворимые в жидкой фазе суспензии (твердые примеси – органические и неорганические).

Соотношение концентраций солей ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{NaSO}_4$ ) в твердом и жидком состоянии зависит от характера растворителя, его температуры и наличия других компонентов. Аналогичная ситуация наблюдается и в случае органических примесей.

Водорастворимые примеси в составе паст в значительной степени определяют колористическую концентрацию азопигментов и красителей и приводят к снижению качественных показателей продукта, поэтому разработка эффективных методов их удаления является первостепенной задачей.

Из всего многообразия методов удаления водорастворимых примесей из паст можно выделить следующие: репульпация, промывка на фильтре, декантация.

Декантация – один из самых простых и бережных к сохранению структуры кристаллов методов очистки, процесс заключается в разбавлении суспензии водой с последующим ее разделением на твердую и жидкую фазы отстаиванием. Для увеличения скорости разделения фаз и повышения растворимости солей нами использовалась структурированная вода и наноматериалы (тонкодисперсные порошки металлов с размером частиц 50...100 и 3...5 нм в виде мицеллярного раствора в органическом растворителе) [7, 12].

Отмывка азопигментов велась с использованием воды трех различных видов структуризации.

Структурированная вода – это вода с упорядоченными внутренними взаимодействиями [3], или это жидкий кристалл [6], в котором основным структурным компонентом является молекула воды (H<sub>2</sub>O). В результате образования молекулы воды за счет водородных связей могут формироваться ассоциаты или более устойчивые кластеры. Вид элементарного кластера и определяет свойства воды. Поэтому, меняя кластеры (структуру) воды с помощью различных взаимодействий, можно варьировать ее свойства.

Экспериментальные исследования по оценке влияния структуры воды на процесс удаления водорастворимых солей из осадков пигментов проводились на пастах азопигментов: пигмент оранжевый Ж, пигмент зеленый Б, пигмент черный С, пигмент алый 2С, лак рубиновый 2СК. Демонстрация результатов экспериментальных исследований приведена на примере пигмента оранжевого Ж. Исходная суспензия пигмента отстаивалась, фильтрат декантировался, отмывку сформированной пасты проводили шестикратно объемом воды, равным объему пасты, с добавлением наноструктурированных металлов. Промывные воды анализировали на наличие водорастворимых примесей методом оценки удельной электрической проводимости раствора на кондуктометре МС226.

По результатам экспериментальных исследований, представленных в табл. 2 и 3, была выбрана вода, структура которой обеспечивала максимальную растворимость солей и, как следствие, увеличивала колористическую концентрацию пигмента.

Как было отмечено, наноматериалы, введенные в промывную воду, изменяют ее свойства. В качестве наноструктурированных материалов использовались металлы I, VI и VIII групп периодической системы Д.И. Менделеева. Результаты

Таблица 2

**Содержание солей, % масс., в промывной воде  
в зависимости от ее структуры**

№ опыта	Вода № 1: артезианская вода	Вода № 2: кластер – 1 молекула	Вода № 3: кластер – 43 молекулы
Фильтрат	1,26	1,26	1,26
1	0,42	0,41	0,46
2	0,16	0,18	0,18
3	0,08	0,09	0,08
4	0,06	0,05	0,05
5	0,04	0,05	0,04
6	0,04	0,04	0,03

Таблица 3

**Влияние структуры воды на колористическую  
концентрацию азопигментов**

Тип структуры воды	Колористическая концентрация I, %	Содержание солей в пасте пигмента, % масс.
Вода № 1	103,4	0,026
Вода № 2	104,5	0,022
Вода № 3	105,8	0,020

исследований по влиянию нанодобавок на растворимость солей в промывной воде с наноструктурированными материалами представлены в табл. 4 и 5.

Наибольшая эффективность процесса удаления водорастворимых солей (NaCl) из паст азопигментов получена при использовании системы никеля и хрома (соотношение 1:1) в наноструктурированной форме.

Результаты экспериментальных исследований подтвердили влияние структуры воды и металлов в наноструктурированном виде на растворимость солей в пастах и относительную красящую способность органических пигментов.

Анализ полученных результатов позволяет оценить эффективность применения наноматериалов для снижения солесодержания в готовом продукте. В случае использования Ni и Fe пигмент оранжевый Ж содержит наименьшее количество солей и, как следствие, обладает высокой колористической концентрацией (рис. 3).

Поскольку наличие водорастворимых солей влияет на колористическую концентрацию азопигментов, то была проведена оценка качественных показателей на примере пигмента оранжевого Ж, результаты которой представлены в табл. 6.

При использовании структурированной воды готовый продукт становится чище и увеличивается его колористическая концентрация ( $I = 105,8\%$ ).

Таблица 4

**Влияние металлов в наноструктурированном виде на растворимость солей**

№ опыта	Содержание солей, % масс., в промывной воде, содержащей наноструктурированный материал					
	Au	Ag	Cu	Ni	Fe	Ni, Cr
Фильтрат	1,26	1,26	1,26	1,26	1,26	1,26
1	0,52	0,53	0,55	0,62	0,53	0,50
2	0,10	0,08	0,09	0,09	0,09	0,07
3	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03
4	0,04	0,04	0,03	0,04	0,03	0,03

Таблица 5

**Влияние нанодобавок, вводимых в промывную воду, на колористическую концентрацию азопигментов**

Наноструктурированный материал	Колористическая концентрация $I$ , %	Содержание солей в пасте пигмента, % масс.
Au	103,3	0,0048
Ag	103,2	0,0065
Cu	103,1	0,0064
Ni	104,9	0,0055
Fe	106,2	0,0055
Ni, Cr	106,5	0,0056

Содержание NaCl, %

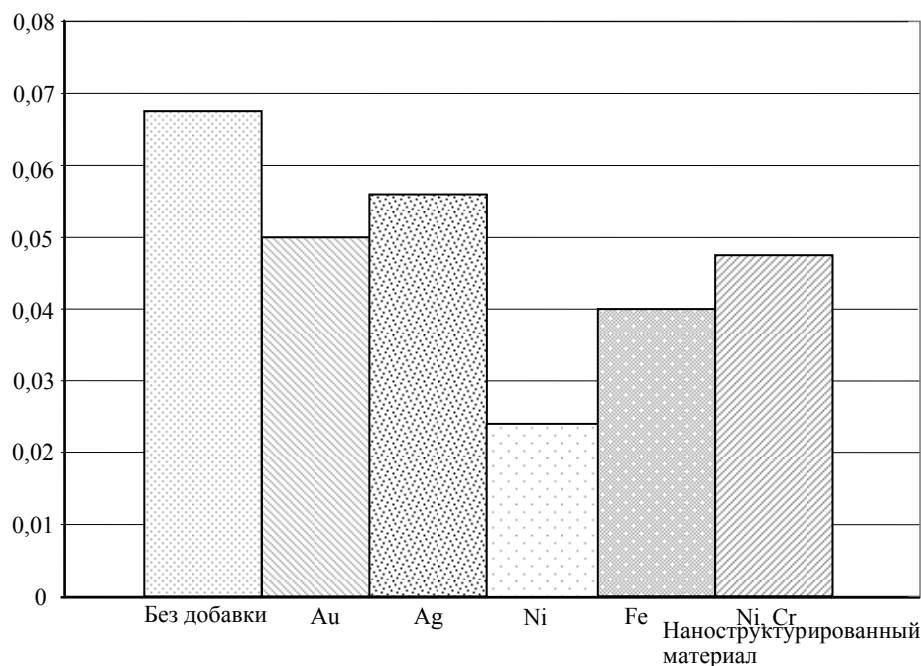


Рис. 3. Влияние нанодобавок металлов в структурированной воде № 3 на содержание NaCl в сухом пигменте

Таблица 6

Колористические показатели пигмента оранжевого Ж

Технология промывки	Инструментальная оценка в разбеле				
	$\Delta E$	$\Delta L$	$\Delta C$	$\Delta H$	$I, \%$
Без промывки	0,33	-0,24	-0,23	0,04	101,4
6-кратная промывка артезианской водой	1,00	0,6	-0,75	0,25	103,4
6-кратная промывка структурированной водой № 3	0,87	-0,4	0,69	0,35	105,8
6-кратная промывка структурированной водой № 3, содержащей наноструктурированный материал:					
Au	2,386	0,184	2,29	0,642	109,3
Ag	4,402	0,778	4,218	0,989	121,4
Cu	3,691	0,453	3,585	0,752	115,94
Ni	10,09	-1,77	9,6	2,36	157
Fe	10,12	1,95	9,64	2,38	159
Ni, Cr	3,79	1,076	3,469	1,115	121,97

При использовании нанодобавок на стадии удаления солей во всех случаях наблюдаются высокие значения колористической концентрации  $I$  и улучшение красящей способности, оттенок становится чище. Наибольшая эффективность использования структурированной воды и нанодобавок достигается при использовании добавок Ni и Fe (колористическая концентрация 157, 159 % соответственно).

## Белофор КД-2

Среди оптически отбеливающих веществ (ООВ) важное место занимают производные бистриазиниламиностильбенов (торговое название – белофоры). Белофоры используются для придания белого цвета бумаге, целлюлозным волокнам, а также в производстве синтетических моющих средств и другой бытовой химии.

Применение традиционных способов получения выпускных форм позволяет получить сухой мелкодисперсный продукт, который, однако, имеет ряд недостатков: неоднородный дисперсный состав, плохая сыпучесть, слеживаемость и пыление продукта.

Все известные способы решения задачи получения белофора в гранулированном виде связаны с процессом сушки:

- изначальное формирование крупных гранул с последующей сушкой;
- выращивание гранул напылением в процессе сушки;
- формирование гранул за счет химического порообразования в процессе сушки.

Все вышеперечисленные способы гранулирования технологически сложны и энергоемки.

Нами была поставлена задача получения гранулированного продукта на стадии синтеза.

Бистриазиниламиностильбеновые отбеливатели получают реакцией взаимодействия одной молекулы 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты с двумя молекулами цианурхлорида и последующим замещением атомов хлора в цианурхлориде на  $\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$  и  $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ .

Применение на этих стадиях наноструктурированных материалов (композиции наноматериалов, металлов с размером частиц 50...100 нм) обеспечило синтез белофора КД-2 с высокими отбеливающими свойствами, не уступающего имеющимся аналогам, в гранулированном виде (табл. 7).

Технология получения белофора КД-2 в гранулированном виде осуществима при использовании катализаторов в виде наноструктурированных материалов

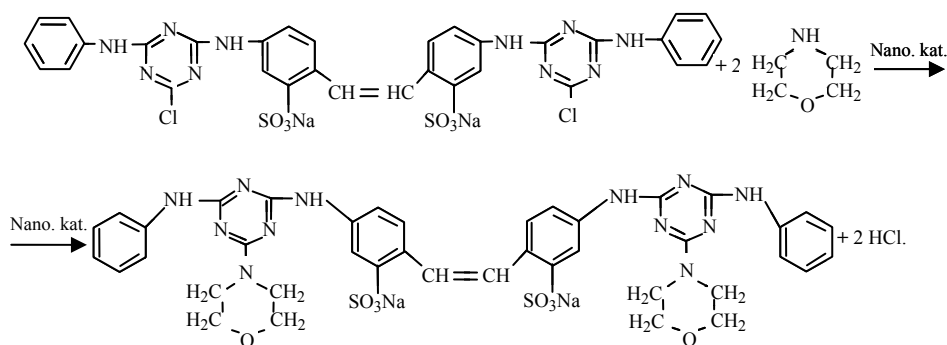
Таблица 7

### Сравнительная характеристика белофора КД-2, полученного традиционным способом и при использовании на стадии синтеза наноструктурированных материалов

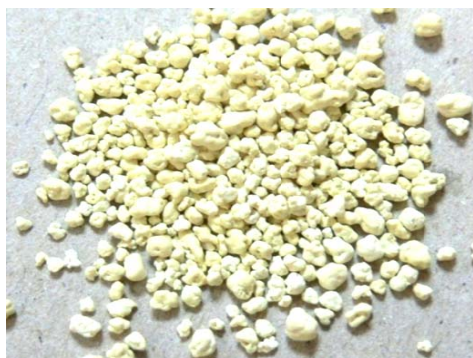
Технология производства	Концентрация, %	Чистота, %	Влага, %	Масса, г	Примеси, %			Сумма примесей, %
					ААНТ	АММТ	ААМТ	
Традиционная	96,8	93,9	5,00	37,0	0,05	0,54	0,41	1,00
С применением нанодобавок	96,8	95,4	3,85	38,9	0,40	0,15	0,36	0,91

Примечание. ААНТ – 2,4-анилино-6-гидроокиси-триазин; АММТ – 2,4-анилино-6-морфолин-триазин; ААМТ – 2-анилино-4,6-морфолин-триазин.

и основана на совмещении процесса ацилирования динатриевой соли 4,4'-бис-(2-анилино-4-хлор-1,3,5-триазин-6-иламино)-стильбен-2,2-дисульфокислоты морфолином с процессом гранулообразования полученного продукта [14].



Совмещение процесса ацилирования и гранулообразования осуществляется следующим образом: в реакционную массу, состоящую из растворенной динатриевой соли 4,4'-бис-(2-анилино-4-хлор-1,3,5-триазин-6-иламино)-стильбен-2,2-дисульфокислоты в структурированной воде, кластеры которой состоят из 43, 55 молекул (вода № 2, 3), вводим композицию наноструктурированных материалов, состоящую из металлов переменной валентности, загружаем морфолин и выдерживаем реакционную массу. При этом проходит процесс третьего ацилирования и образуется динатриевая соль 4,4'-бис-(2-анилино-4-морфолино-1,3,5-триазин-6-иламино)-стильбен-2,2-дисульфокислоты с количественным выходом 70...80 %. Для получения белофора КД-2 в микрогранулированном виде нагреваем полученную суспензию до температуры 70 °С, доводим рН среды до сильно щелочной, и при интенсивном перемешивании выдерживаем в течение 20...25 мин, при этом полученный отбеливатель начинает коагулироваться и при интенсивном перемешивании окатываться в гранулы с размером частиц 250...500 мкм. Параллельно процессу гранулообразования проходит процесс ацилирования остатков динатриевой соли 4,4'-бис-(2-анилино-4-хлор-1,3,5-триазин-6-иламино)-стильбен-2,2-дисульфокислоты и морфолина. Выход по целевому гранулированному продукту составляет 98,7 %.



**Рис. 4. Белофор КД-2**  
микрогранулированный  
(гранулирование на стадии синтеза)

Применение наноструктурированных материалов и структурированной воды на стадиях производства белофора КД-2 позволяет:

- 1) сократить суммарное время синтеза ацилирования с 9 часов до 3 часов 10 мин;
- 2) провести процессы первого и второго ацилирования при температурах 18...22 °С (было 0...15 °С), третье ацилирование – при температуре 40...70 °С (было 60...95 °С);
- 3) получить готовый продукт с высокими качественными показателями в гранулированном виде (рис. 4).



## Комплексная присадка к моторным маслам

Современные моторные масла подразделяются на три вида: минеральные, синтетические и полусинтетические. Главный недостаток минеральных основ – значительное изменение вязкости в зависимости от температуры, поэтому требуются присадки, которые исключают этот недостаток.

Основой при производстве масла любого вида является базовое масло, а точно подобранный пакет присадок улучшает его эксплуатационные свойства. Поэтому ко всем смазочным маслам добавляют синтетические соединения «присадки», содержание которых в моторных маслах может достигать 12...15 % масс. Присадки подразделяют на улучшающие свойства базовых масел (их низкотемпературные свойства и вязкостно-температурные характеристики) и придающие маслам свойства, которых они не имели (склонность к эмульгированию, антикоррозионные, противозадирные свойства и т.д.).

В качестве антиокислительных присадок к маслам используют фенольные, аминные, серо- и фосфорсодержащие стабилизаторы, действующие по механизмам ловушек пероксидных радикалов, безрадикальных разрушителей гидропероксидов, дезактиваторов. В последнее время с развитием нанотехнологии в качестве присадок-антиокислителей используют наноразмерные частицы металлов переменной валентности, которые выполняют одновременно и функцию ингибиторов коррозии [15, 16].

В смазочных маслах моющие и диспергирующие присадки выполняют три функции. Во-первых, за счет ориентированной адсорбции на металлической поверхности они осуществляют моющее действие, то есть удаляют с этой поверхности лакообразные и смолистые отложения. Во-вторых, за счет мицеллообразования диспергируют, удерживают во взвешенном состоянии нерастворимые в масле продукты сгорания, предотвращая их агломерацию и коагуляцию. В-третьих, осуществляют нейтрализацию кислых продуктов сгорания топлива и окисления масла (кислот, окислов азота и оксидов серы).

Восстановительные антифрикционные присадки (ВАП) при их введении в масло увеличивают компрессию двигателя за счет устранения микронеровностей на поверхности цилиндра и снижения зазора между цилиндром и поршнем в результате образования пленки на поверхности трущихся деталей, что позволяет соответственно уменьшить расход топлива, повысить мощностные характеристики двигателя. В качестве таких присадок используют соединения на основе металлов (медь, молибден, серебро, олово и др.). Эти присадки, успешно заделывают мелкие неровности и небольшой износ в трущихся деталях [15, 17].

Присадки на основе наноуглерода различной модификации [18, 19] обладают ярко выраженными ремонтно-восстановительными свойствами, усиливающими мощедиспергирующие свойства. Они способствуют повышению подвижности поршневых колец, нормализации работы гидрокомпенсаторов, улучшению теплоотвода и циркуляции масла в двигателе, снижают токсичность отработавших газов двигателя. Но из-за процесса коагуляции наноуглерода в процессе работы двигателя образуются крупнодисперсные частицы графита, которые улавливаются системой очистки масла.

Для получения минерального масла, не уступающего по своим эксплуатационным характеристикам базовым синтетическим маслам, сотрудниками нашей кафедры разработана многофункциональная присадка на основе наноуглерода «ТАУНИТ» [18], наноструктурированных металлов переменной валентности IV–VIII групп периодической таблицы Менделеева и оксида кремния, позволяющая заменить ряд присадок, каждая из которых выполняет лишь одну защитную функцию. Предложенная присадка гарантирует повышение антифрикционных, противозадирных, моющих и диспергирующих свойств масла.

Оценку антифрикционных свойств новой присадки к маслам проводили на универсальной машине трения МТУ-1.

При введении в минеральное индустриальное масло 0,5 % многофункциональной присадки на основе наноуглерода «ТАУНИТ» коэффициент трения снижается в 1,4...1,8 раза.

Оценку ремонтно-восстановительного воздействия проводили на двигателе ВАЗ-2103 с пробегом 96 тыс. км измерением компрессии в цилиндрах двигателя до и после введения присадки в масло.

Установлено, что использование минерального масла с 0,5 % многофункциональной присадки на основе наноуглерода «ТАУНИТ» повышает компрессионные свойства с 8,5...9,5 до 11...11,5.

Моющие свойства новой присадки оценивались визуальным осмотром деталей системы газораспределения двигателя ВАЗ-2103 до использования минерального масла с присадкой и после 1,5 тыс. км пробега автомобиля.

Использование минерального масла с вводом 0,5 % масс. этой присадки в рабочую среду полностью устраняет следы смолоотложения с элементов системы газораспределения.

### **Присадки к моторным топливам**

Решение экологических проблем входит сейчас в разряд первоочередных и главенствующих задач. Количество автомобильного транспорта растет в геометрической прогрессии [20], и защита окружающей среды в сложившейся ситуации здесь и сейчас частично решается введением присадок в бензины и дизельное топливо, обеспечивающих полностью их сгорания.

Производство N-метиланилина по традиционной технологии осуществляется газофазным алкилированием анилина метанолом в контактном аппарате с плотным слоем катализатора (соли меди и марганца), нанесенного на пористый носитель – оксид алюминия β-модификации при температуре процесса 210...265 °С. Основным недостатком этой технологии является падение активности катализатора вследствие его «отравления» серосодержащими соединениями, которые неизбежно присутствуют в анилине. Для поддержания высокого выхода по N-метиланилину процесс проводят при постоянном повышении температуры с 210 до 265 °С, по достижении температуры 265 °С и снижении выхода по N-метиланилину ниже 28...30 % проводят регенерацию катализатора продувкой парами метанола при температуре 220...270 °С, при этом используемый для регенерации метиловый спирт из-за наличия серосодержащих компонентов является отходом производства.

Для устранения вышеперечисленных недостатков газофазной технологии каталитического алкилирования нами был разработан способ, по которому катализаторы и инициаторы процесса вводятся непосредственно в анилино-метанольную смесь перед испарением. Для реализации такого подхода к процессам катализа необходимо обеспечить наличие в массе частиц с высокой каталитической активностью и развитой поверхностью при незначительной массе вещества. Все вышеперечисленные требования могут обеспечить только наноразмерные частицы. В качестве нанокатализаторов процесса алкилирования анилина метанолом был использован традиционный состав катализатора: наноразмерные частицы меди, марганца, железа (композиция № 1) и композиция наноматериалов, состоящая из металлов I, VII, VIII групп периодической системы (композиция № 2). Для предотвращения агломерации и окисления наноразмерные частицы металла были получены в органическом растворителе, который не взаимодействует в анилино-метанольной смеси и испаряется при температуре более 200 °С. Оценку эффективности процесса каталитического алкилирования проводили на лабораторной модели трубчатого реактора при постоянной температуре 210 °С. Для оценки эффективности традиционного катализатора процесс проводили в течение 43 ч до получения N-метиланилина с концентрацией 28 % (кривая 2 на рис. 5), оценку эффективности нанокатализаторов проводили при концентрации наноматериалов

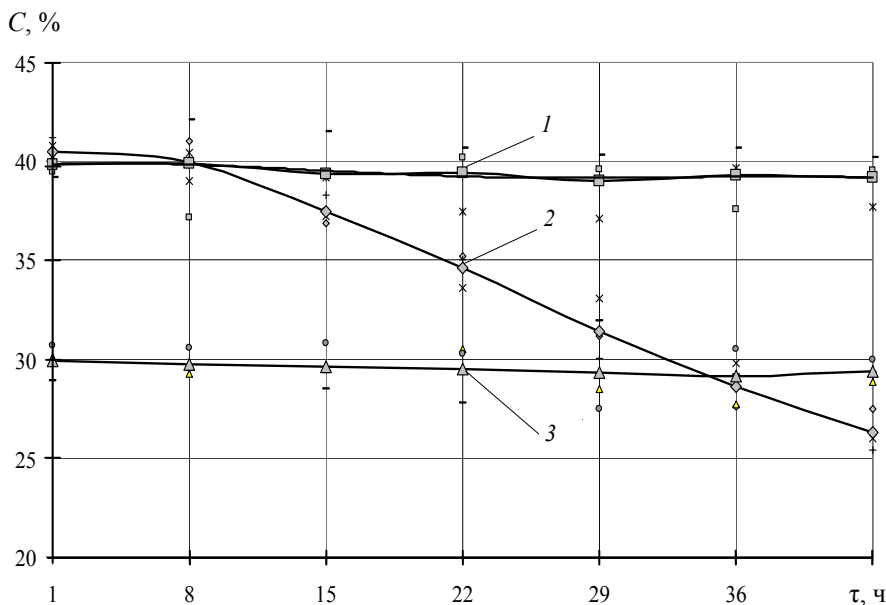
в анилино-метанольной смеси 0,004 % масс. Использование традиционного катализатора обеспечивает в течение 8 ч концентрацию N-метиланилина в реакционной массе 40 %, далее наблюдается монотонное снижение выхода до 26 % за 35 ч (кривая 2, на рис. 5). Использование наноматериалов композиции № 1 обеспечивает выход N-метиланилина в реакционной массе 30 %, а наноконпозиции № 2 – 40 %, при этом снижение выхода во времени не наблюдается.

Использование наноматериалов композиции № 2 в производстве N-метиланилина позволило снизить себестоимость продукта на 15...20 % за счет сокращения вспомогательных стадий регенерации и перезагрузки катализатора, снижения расхода метанола (на восстановление катализатора) и стабилизации выхода по целевому компоненту во времени. Использование N-метиланилина, полученного на нанокатализаторах, при изготовлении присадок к моторным топливам повышает их антидетонационные свойства на 10...15 % по сравнению с продуктом, полученным традиционным способом.

В связи с введением новых технических условий ТУ 38.401-58-350–2005 на моторные топлива подавляющее большинство присадок будет снято с производства ввиду ограничений на их ввод и ужесточения требований по экологическим показателям, поэтому получить высокооктановые бензины марки АИ-92 и выше из «прямогонного» бензина, используя имеющиеся присадки, не представляется возможным.

Одним из направлений создания новых антидетонационных присадок к моторным топливам является разработка комплексных составов с использованием наноструктурированных материалов.

Выбор наноструктурированных материалов для создания наноконпозиций антидетонационных присадок базировался на следующем принципе: использование нанотрубок с открытыми «концами», имеющими ненасыщенные углеродные связи [15], в бензинах позволяет частично связать наиболее активные компоненты бензина, обладающие разветвленным углеродным скелетом и наименьшим октановым числом. Самыми распространенными катализаторами про-



**Рис. 5. Концентрация N-метиланилина в реакционной массе, полученной газофазным алкилированием анилина:**  
 1 – при использовании наноконпозиции № 2;  
 2 – при использовании традиционного катализатора;  
 3 – при использовании наноконпозиции № 1

цессов окисления ароматических углеводородов являются оксиды ванадия, марганца, кобальта, свинца и металлические платина, медь, кобальт.

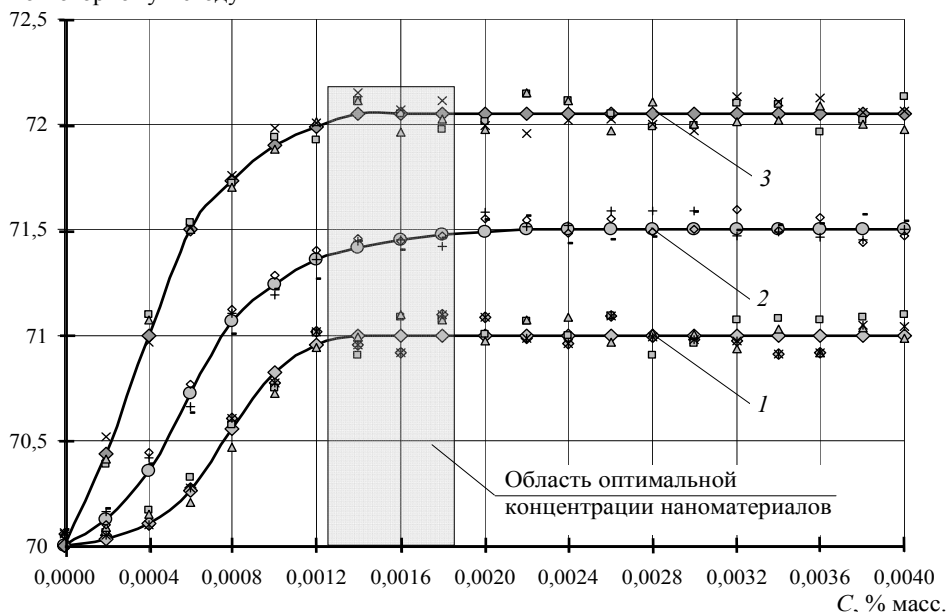
В качестве традиционных компонентов, повышающих октановое число бензинов, использовались соединения, содержащие такие металлы как железо, марганец, свинец, введение которых по новым ТУ ограничено [20, 21]. Использование в бензинах этих металлов в наноструктурированной форме не приводит к превышению ПДК.

Сотрудниками кафедры ХТОВ были составлены композиции наноструктурированных материалов, при использовании которых в дисперсионной среде нитробензола эффективность антидетонационного воздействия резко возрастает. Оценка проводилась на установке УИТ-85М путем замера октанового числа образца стандартной смеси «70» (70 % об. изооктана и 30 % об. *n*-гептана) при концентрации наноконпозиции от 0,0002 до 0,004 % масс. (рис. 6).

Использование добавки наноконпозиции № 1, содержащей нанокремниевый материал и нанометаллы меди и железа, повышает октановое число по моторному методу стандартной смеси на 1 единицу при концентрации выше 0,0014 %, при дальнейшем увеличении концентрации композиции наноматериалов № 1 изменение октанового числа не наблюдается. Введение наноконпозиции № 2, состоящей из наноразмерных частиц железа, марганца, кобальта, более 0,002 % позволяет увеличить октановое число стандартной смеси с 70 до 71,5 единиц, дальнейшее повышение концентрации наноматериалов октановое число не изменяет. Наиболее эффективной с позиции повышения октанового числа оказалась наноконпозиция № 3, введение в рабочую среду (стандартная смесь) которой в концентрации выше 0,0012 % позволяет увеличить октановое число на 2,1 единицы.

Такое незначительное увеличение октанового числа у стандартной смеси объясняется отсутствием возможности протекания каталитического крекинга и изомеризации *n*-гептана, и в случае стандартного топлива мы измеряем только «собственное» октановое число наноматериалов и увеличение детонационной

Октановое число смеси  
по моторному методу



**Рис. 6. Изменение октанового числа стандартной смеси в зависимости от содержания наноматериалов:**  
1 – наноконпозиция № 1; 2 – наноконпозиция № 2;  
3 – наноконпозиция № 3

стойкости *n*-гептана и изооктана в результате насыщения свободных углеродных связей С – Ме – С компонентов смеси.

Для оценки эффекта изменения свойств органических продуктов введением наноматериалов была проведена оценка эффективности составов антидетонационных присадок к бензинам, содержащих наноматериалы.

Анализ представленных результатов показал, что наибольший эффект увеличения октанового числа наблюдается у образцов №№ 7–9 (табл. 8). Массовый состав этих образцов одинаков, а наблюдаемое различие в значениях октанового числа обеспечено присутствием композиций наноматериалов №№ 1–3. Наличие в составе присадки нитробензола, являющегося дисперсионной средой для наноматериалов, обеспечивает их равномерное распределение по всему объему топлива и препятствует процессам агломерации. Введение в состав присадки анилина и N-метиланилина повышает антидетонационное воздействие за счет собственного высокого октанового числа, а присутствие наноматериалов способствует процессу изомеризации с образованием более высококипящих компонентов, обладающих высокими октановыми числами по отношению к исходным веществам [15, 21, 22].

На основе принятого предположения можно прогнозировать еще более значительное влияние наноструктурированных материалов на изменение октанового числа у бензинов по сравнению со стандартной смесью изооктана и гептана. Результаты проведенных исследований представлены в табл. 9.

Таблица 8

**Изменение октанового числа стандартного топлива от введения различных составов антидетонационных присадок**

№ п/п	Состав присадки, добавленной в стандартную смесь «70» в количестве 3 % масс.	Октановое число	
		по исследовательскому методу (ГОСТ 8226)	по моторному методу (ГОСТ 511)
1	Анилин ~ 30 %, метанол ~ 70 %, наноконпозиция № 1 – 0,0017 %	72,1	71,4
2	Анилин ~ 30 %, метанол ~ 70 %, наноконпозиция № 2 – 0,0017 %	73,5	73,0
3	Анилин ~ 30 %, метанол ~ 70 %, наноконпозиция № 3 – 0,0017 %	74,2	73,8
4	N-метиланилин ~ 60 %, метанол ~ 30 %, изопропиловый спирт ~ 10 %, наноконпозиция № 1 – 0,0017 %	77,7	75,9
5	N-метиланилин ~ 60 %, метанол ~ 30 %, изопропиловый спирт ~ 10 %, наноконпозиция № 2 – 0,0017 %	78,0	76,3
6	N-метиланилин ~ 60 %, метанол ~ 30 %, изопропиловый спирт ~ 10 %, наноконпозиция № 3 – 0,0017 %	79,4	77,4
7	N-метиланилин ~ 45 %, анилин ~ 10 %, нитробензол ~ 15 %, метанол ~ 25 %, изопропиловый спирт ~ 10 %, наноконпозиция № 1 – 0,0017 %	80,7	79,0
8	N-метиланилин ~ 45 %, анилин ~ 10 %, нитробензол ~ 15 %, метанол ~ 25 %, изопропиловый спирт ~ 10 %, наноконпозиция № 2 – 0,0017 %	81,4	79,1
9	N-метиланилин ~ 45 %, анилин ~ 10 %, нитробензол ~ 15 %, метанол ~ 25 %, изопропиловый спирт ~ 10 %, наноконпозиция № 3 – 0,0017 %	82,7	81,0

Таблица 9

**Октановые числа бензина при различных составах  
антидетонационных присадок**

Наименование пробы	Октановое число	
	по исследовательскому методу (ГОСТ 8226)	по моторному методу (ГОСТ 511)
Бензин А-76	79,6	75,9
Бензин А-76 с присадкой № 7* в количестве, %:		
1	83,9	77,5
2	87,7	79,7
3	90,8	81,3
Бензин А-76 с присадкой № 8* в количестве, %:		
1	84,8	78,6
2	89,0	81,3
3	93,1	82,9
Бензин А-76 с присадкой № 9* в количестве, %:		
1	85,8	79,4
2	90,8	82,4
3	94,6	84,5
Бензин А-76, содержащий N-метиланилина 1,35 %, анилина 0,3 %, нитробензола 0,45 %, метанола 0,75 %, изопропилового спирта 0,3 %	90,1	81,4
Бензин Регуляр-92	92,8	82,6
Бензин Регуляр-92 с присадкой № 7* в количестве, %:		
1	94,2	83,3
2	95,1	84,6
3	95,3	85,3
Бензин Регуляр-92 с присадкой № 8* в количестве, %:		
1	95,1	84,4
2	96,4	86,2
3	97,6	86,9
Бензин Регуляр-92 с присадкой № 9* в количестве, %:		
1	96,1	85,2
2	98,2	87,3
3	99,1	88,5
Бензин Регуляр-92, содержащий N-метиланилина 1,35 %, анилина 0,3 %, нитробензола 0,45 %, метанола 0,75 %, изопропилового спирта 0,3 %	95,7	85,2

\* См. табл. 8.

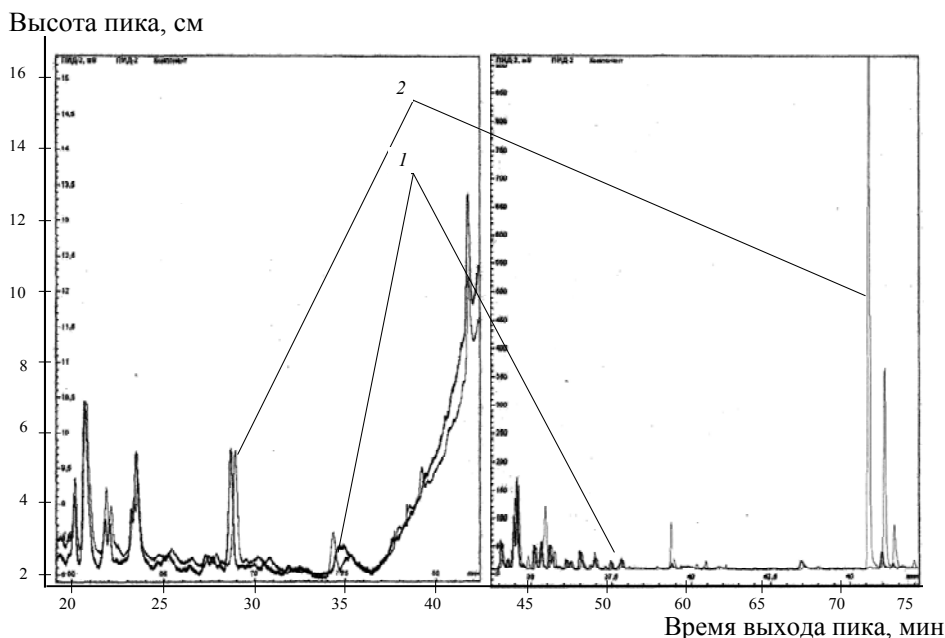
Из анализа полученных значений октановых чисел у стандартного топлива и бензинов А-76 и Регуляр-92 с введенными присадками №№ 7–9 (см. табл. 8) видно, что использование в составе присадки композиции наноматериалов № 3 усиливает антидетонационное воздействие смеси N-метиланилина, анилина, нитробензола, метанола и изопропилового спирта, и это увеличение тем выше, чем ниже исходное октановое число бензина. Наличие эффекта увеличения октанового числа от введения наноматериалов в реальные бензины можно предположительно объяснить наличием процессов низкотемпературного крекинга и изомеризации. Самым эффективным катализатором для этих процессов является наноконпозиция № 3.

Дальнейшие экспериментальные исследования проводили с антидетонационной присадкой, состоящей из N-метиланилина 45 %, анилина 10 %, нитробензола 15 %, метанола 25 %, изопропилового спирта 10 % и наноконпозиции № 3 0,0017 %.

Для регистрации процессов каталитического крекинга и изомеризации при температурах от 18 до 25 °С были выполнены хроматографические исследования состава «прямогонного» бензина с присадкой, содержащей наноконпозицию № 3, и без нее на Ильском НПЗ с использованием хроматографа Кристалл 2000М, данные компонентного состава которых представлены на рис. 7.

Комплексные исследования новой присадки к бензинам показали, что ее использование позволило повысить октановое число модельной смеси с 70 до 83 единиц, что соответствует бензину марки Регуляр-92, снизить содержание вредных веществ в выхлопных газах по СО в 2–4 раза, по СН – в 10–20 раз, по NO<sub>x</sub> – в 1,8–2,2 раза и расход бензина – в 1,15–1,3 раза.

Снижение содержания вредных веществ в выхлопных газах и расхода топлива при использовании новой присадки с наноконпозицией № 3 объясняется увеличением полноты сгорания моторных топлив. Наличие в углеводородной смеси наночастиц металлов переменной валентности и их оксидов обеспечивает каталитическое воздействие на процесс окисления углеводородов до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O.



**Рис. 7. Результаты анализа состава бензина Ильского НПЗ:**  
1 – прямогонный бензин; 2 – прямогонный бензин, содержащий 3 % масс. присадки

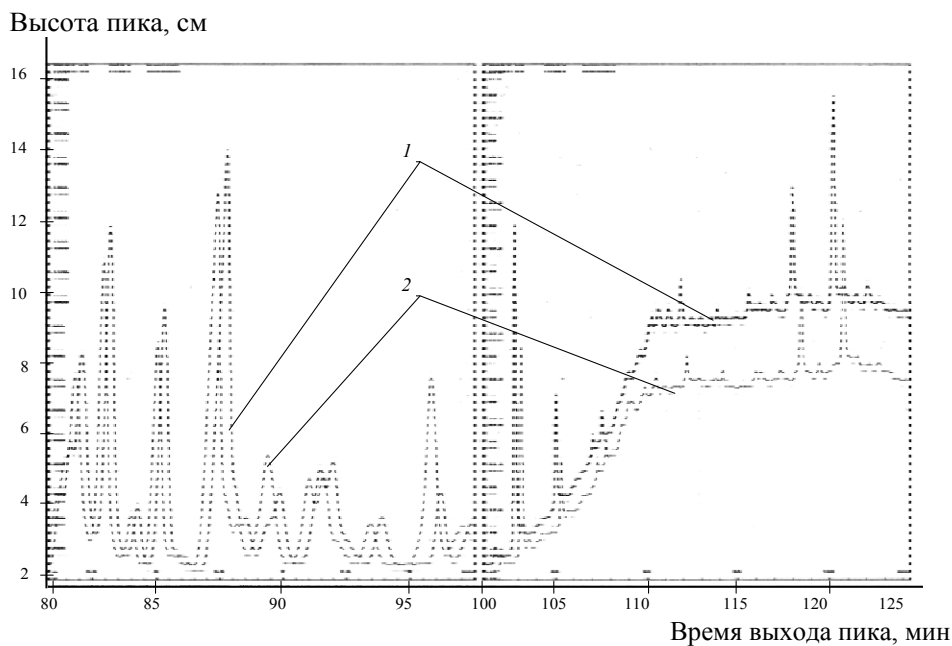


Рис. 7. Продолжение

Таблица 10

Данные замера содержания вредных веществ в выхлопных газах

Марка топлива	Режим испытания	Пройденный путь $S$ , км	Расчетный расход топлива $Q$ , л	CO, г/км	CH <sub>4</sub> , г/км	NO <sub>x</sub> , г/км	CO <sub>2</sub> , г/км
Бензин АИ-92	Городской	4,083	8,200	1,820	0,094	0,303	794,000
	Загородный	6,984	5,800	11,420	0,342	0,178	944,000
Среднее значение			6,700	1,200	0,039	0,043	157,000
Бензин АИ-92 + +3 % масс. присадки	Городской	4,126	7,500	0,663	0,021	0,151	737,000
	Загородный	6,974	5,870	5,970	0,100	0,090	964,000
Среднее значение			6,500	0,598	0,011	0,022	153,243
Снижение вредных выбросов в выхлопных газах, разы				2,008	3,578	1,981	1,025

Наличие эффекта каталитического дожиг бензина и снижение содержания в выхлопных газах вредных веществ от введения присадки на основе наноструктурированных материалов подтверждаются данными испытаний, проведенных в ФГУП «Научно-исследовательский центр по испытаниям и доводке автоматики», г. Дмитров (табл. 10).

Введение присадок, содержащих наноматериалы, в состав топлива обеспечивает повышение полноты его сгорания, снижение содержания вредных веществ в выхлопных газах и уменьшение расхода топлива.



Использование наноструктурированных материалов в качестве катализаторов в процессах органического и нефтехимического синтеза обеспечивает увеличение скорости протекания процессов синтеза на несколько порядков и позволяет получать продукты новой структурной формы, что подтверждено в производстве таких продуктов как азокрасители, красители, белокрасители, продукты нефтепереработки.

#### *Список литературы*

1. Зенин, С.В. Вода / С.В. Зенин. – Коломна : ГУП «Коломенская типография», 2006. – 48 с.
2. Эмото, Массану. Послания воды. Тайные послания кристаллов льда : пер. с англ. – М. : София, 2006. – 96 с.
3. Зенин, С.В. Экспериментальное доказательство наличия фракций воды / С.В. Зенин, Б.М. Полануер, Б.В. Тяглов // Гомеопат. медицина и акупунктура. – 1998. – № 2. – С. 41.
4. Зенин, С.В. Природа гидрофобного взаимодействия. Возникновение ориентационных полей в водных растворах / С.В. Зенин, Б.В. Тяглов // Журн. физ. химии. – 1994. – Т. 68, № 3. – С. 500.
5. Пат. 2109301 Российская Федерация, МПК<sup>6</sup> G 01 R 29/08. Способ измерения напряженности физических полей с приоритетом / Зенин С.В. ; заявитель и патентообладатель Зенин С.В. – № 96121026/09 ; заявл. 30.09.96 ; опубл. 20.04.98, Бюл. № 11 (II ч.). – 6 с. : ил.
6. Антонченко, В.Я. Основы физики воды / В.Я. Антонченко, А.С. Давыдов, В.В. Ильин. – Киев : Наукова думка, 1991. – 669 с.
7. Зацепина, Г.Н. Физические свойства и структура воды / Г.Н. Зацепина. – М. : Изд-во Моск. гос. ун-та, 1987. – 184 с.
8. Зенин, С.В. Гидрофобная модель структуры ассоциатов молекул воды / С.В. Зенин, Б.В. Тяглов // Журн. физ. химии. – 1994. – Т. 68, № 4. – С. 636.
9. Якимова, Н.Н. Смотри в корень. Структурное единство мира / Н.Н. Якимова. – М. : Дельфис, 2005. – 288 с.
10. Егорова, Е.М. Наночастицы металлов в растворах. Биохимический синтез и применение / Е.М. Егорова // Нанотехника. – 2004. – № 1. – С. 15–26.
11. Егорова, Е.М. Растворы наночастиц металлов и модифицированные ими материалы: свойства и применение / Е.М. Егорова // Нанотехнологии – производству 2005 : тр. междунар. науч.-практ. конф., Фрязино, Моск. обл., 30 нояб. – 1 дек. 2005 г. – М., 2005. – С. 26–32.
12. О возможности применения наноматериалов в синтезе азокрасителей / Н.П. Утробин [и др.] // Сборник трудов четвертой международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности» / под ред. А.П. Кудинова, Г.Г. Матвиенко. – СПб., 2007. – Т. 11. – С. 244–245.
13. Леонтьева, А.И. Повышение качественных показателей азокрасителей за счет увеличения эффективности процесса удаления водорастворимых примесей с использованием наноматериалов / А.И. Леонтьева, М.Ю. Субочева, В.С. Орехов // Сборник трудов четвертой международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности» / под ред. А.П. Кудинова, Г.Г. Матвиенко. – СПб., 2007. – Т. 11. – С. 206–207.
14. Наноструктурированные материалы как энергоинформационные структуры гранулообразования на стадии синтеза динатриевой соли 4,4'-бис-(2-

анилино-4-морфолино-1,3,5-триазин-6-иламино)-стильбен-2,2 / К.В. Брянкин [и др.] // Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования, образование : сб. тр. пятой междунар. науч.-практ. конф. «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности» / под ред. А.П. Кудинова, Г.Г. Матвиенко. – СПб., 2008. – Т. 12. – С. 158–160.

15. Данилов, А.М. Разработка и применение присадок к топливам в России и мире / А.М. Данилов // Сборник трудов IV международной научно-практической конференции «Новые присадки к топливам» / под ред. А.А. Кудян, В.В. Сердюк, Л.А. Ашкинази. – СПб., 2006. – С.11–19.

16. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение : справочник / И.Г. Анисимов [и др.] ; под ред. В.М. Школьников. – Изд-е 2-е, перераб. и доп. – М. : Техноформ, 1999. – 596 с.

17. Гундерсон, Р.С. Синтетические смазочные материалы и жидкости / Р.С. Гундерсон ; пер. с англ. В.В. Панова ; под ред. А.В. Харта. – М. : Химия. – 1965. – 384 с.

18. Ткачев, А.Г. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур / А.Г. Ткачев, И.В. Золотухин. – М. : Машиностроение-1, 2007. – 316 с.

19. Пат. 2128624 Российская Федерация, МПК<sup>6</sup> С 01 В 31/04. Способ получения углеродной смеси высокой реакционной способности и устройство для его осуществления / Петрик В.И. ; заявитель и патентообладатель Петрик В.И. – № 97116796/25 ; заявл. 17.10.97 ; опубл. 10.04.99, Бюл. № 10 (II ч.). – 4 с.

20. Емельянов, В.Е. О путях повышения качества автомобильных бензинов / В.Е. Емельянов // Сборник трудов III международной научно-практической конференции «Новые присадки к топливам» / под ред. В.С. Шпака. – СПб., 2004. – С. 8–14.

21. Данилов, А.М. Присадки к топливам в России сегодня и завтра / А.М. Данилов // Сборник трудов III международной научно-практической конференции «Новые присадки к топливам» / под ред. В.С. Шпака. – СПб., 2004. – С.14–24.

22. О механизме действия октаноповышающих присадок к бензинам / В.Н. Скобелев [и др.] / Сборник трудов III международной научно-практической конференции «Новые присадки к топливам» / под ред. В.С. Шпака. – СПб., 2004. – С. 123–143.

---

## Nano-Structural Materials as Catalysts and Initiators of Organic Synthesis

N.P. Utrobin, A.I. Leontyeva

*Department “Chemical Technologies of Organic Substances and Fuels”*

**Key words and phrases:** alkylation; azo-combination; decantation; diazotization; izomerization; low temperature cracking; nano-materials; octane number; structural water (one-molecular, 43-molecular).

**Abstract:** The paper presents the results of the research into the application of nano-structural materials as catalysts and initiators in the processes of organic synthesis.

## **Nanostrukturierte Stoffe als Katalysatoren und Initiatoren der organischen Synthese**

**Zusammenfassung:** Es sind die Ergebnisse der Untersuchungen der Anwendung der nanostrukturierten Stoffe als Katalysatoren und Initiatoren in den Prozessen der organischen Synthese angeführt.

---

## **Matériaux de nanostructure comme catalyseurs et initiateurs de la synthèse organique**

**Résumé:** Sont cités les résultats des études de l'utilisation des matériaux de nanostructure en qualité de catalyseurs et initiateurs de la synthèse organique.

---