

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Сборник научных трудов
X Международной конференция студентов и молодых ученых

РОССИЯ, ТОМСК, 23–26 апреля 2013 г.

PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

X INTERNATIONAL CONFERENCE OF STUDENTS AND YOUNG SCIENTISTS

RUSSIA, TOMSK, April 23–26, 2013

Томск 2013

взаимодействия фотохромных диарилэтанов с наночастицами серебра // Оптика и спектроскопия. – 2010. – Т. 109. – № 1. – С. 106–110.

3. Fukushima M., Yanagi H., Hayashia S., et al. Fabrication of gold nanoparticles and their influence on optical properties of dye-doped sol-gel films // Thin Solid Films. – 2003. – V. 438–439. P. 39–43.

4. Симакин А.В., Воронов В.В., Шафеев Г.А. Образование наночастиц при лазерной абляции твёрдых тел в жидкостях // Труды института общей физики им. А.М. Прохорова. – 2004. – Т.60. – С.83–107.

5. Мешалкин Ю.П., Лапин И.Н., Томшина А.А., Светличный В.А. Термобесцвечивание красителя мероцианин 540 в присутствии наночастиц золота // Медицинская физика. – 2012 – № 3. С. 70–76.

6. Мешалкин Ю.П., Лапин И.Н., Светличный В.А. Термическая денатурация яичного белка при наносекундном лазерном разогреве золотых наночастиц // Квантовая электроника. – 2011. – Т. 41. – № 8. – С. 754–758.

ИЗМЕНЕНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ СИЛИКАГЕЛЯ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

А.С. Горбунова, В.В. Дутов

Научный руководитель: к.х.н. Г.В. Мамонтов

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

E-mail: nura-du@mail.ru

CHANGING OF POROUS STRUCTURE OF SILICA AFTER HYDROTHERMAL AND THERMAL TREATMENTS

A.S. Gorbunova, V.V. Dutov

Scientific Supervisor: Ph.D. G.V. Mamontov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: nura-du@mail.ru

Silica is promising material for wide applications. Porous structure of silica may be changed depending on specification of materials based on the silica. Hydrothermal treatment is one of approaches to create of desired porous structure. In the present work the influence of combining of hydrothermal and thermal treatments on the porosity of silica was studied. It was shown that silica prepared by sol-gel method had high surface area ($684 \text{ m}^2/\text{g}$) and pore with size less than 5 nm. After high temperature treatments (900 and 1100 °C) porous structure of silica was collapsed and surface area after calcinations at 1100 °C was less than $1 \text{ m}^2/\text{g}$. After hydrothermal treatment the silica had middle surface area and pores with size 4-17 nm. The porous structure of treated silica was more stable to high temperature treatments. Even after calcination at 1100 °C the surface area of silica was $2,4 \text{ m}^2/\text{g}$. Thus, combination of hydrothermal and thermal treatments allows creating stable silica with specified porous structure which may be used as support or template for functional materials.

Силикагель широко используется в качестве носителя нанесённых катализаторов, поскольку он обладает развитой удельной поверхностью, высокой пористостью и варьируемым в широком диапазоне размером пор [1], для него так же характерна высокая прочность и термическая стабильность. В зависимости от каталитического процесса требования к пористой структуре носителя различны [2]. Силикагель является весьма перспективным материалом, поскольку параметры его пористой структуры и функциональные свойства поверхности подвергаются изменению в достаточно широком диапазоне. Пористую структуру силикагеля можно регулировать как на стадии синтеза, варьируя pH и соотношения реагентов, так и при последующих обработках. Одним из способов изменения пористой структуры силикагеля является обработка водяным паром [2], которая может проводиться как при нормальном, так и повышенном давлении [3]. При этом происходит увеличение размера и общего объёма пор. В работе [4] было показано, что гидротермальная обработка с использованием водного раствора аммиака более эффективна, чем с использованием воды. Это связано с большей растворимостью силикагеля в щелочной среде. Термическая обработка силикагеля, в свою очередь, приводит к снижению величины удельной поверхности и объёма пор, но при этом распределение пор по размерам в значительной степени не изменяется. При термической обработке происходит увеличение прочности силикагеля. Комбинирование гидротермальных и термических обработок представляется перспективным способом получения высокопрочного термически устойчивого силикагеля с заданными удельной поверхностью, пористостью и распределением пор по размерам. В связи с этим представляется актуальным исследование влияния серий чередующихся термических и гидротермальных обработок на структуру и свойства силикагеля.

Так как технические силикагели получают путём гидролиза силиката натрия, то они содержат примеси натрия и алюминия. Примеси в структуре силикагеля могут оказывать существенное влияние на процессы, протекающие при гидротермальной обработке, а также на функциональные свойства поверхности силикагеля. В связи с этим в качестве объекта исследования необходимо было использовать химически чистый силикагель. Чистый силикагель может быть получен методом золь-гель с использованием тетраэтоксисилана (ТЭОС) в качестве источника диоксида кремния. Силикагель получали с использованием воды в качестве растворителя (без использования спиртов в качестве сорастворителей) и азотной кислоты в качестве катализатора. Компоненты перемешивались с помощью магнитной мешалки в течение часа, затем трое суток созревали в герметичных контейнерах при температуре 50 °C, высушивались в течение суток при той же температуре и прокаливались при 500 °C 5 часов для полного выгорания остатков органических соединений и формирования первичной структуры. Полученный силикагель разделили на две части, одна из которых подвергалась гидротермальной обработке в присутствии водного раствора аммиака при температуре 120 °C в течение 3 часов. Обработанный и необработанный силикагель подвергались дальнейшей термической обработке при 700, 900 и 1100 °C, при этом отслеживались характеристики пористого пространства силикагеля. Изучение структуры пористых носителей проводилось методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости «TriStar3020» (Micromeritics, USA). Величину удельной поверхности определяли по спрямлению изотермы адсорбции в координатах уравнения BET в диапазоне p/p_0 0.05–0.35, для построения распределения пор по размерам использовали метод ВЖН, для оценки микропористости – метод t-plot.

На рисунке 1 приведены распределения пор по размерам и характеристики пористого пространства для силикагеля и силикагеля, подверженного гидротермальной обработке, в зависимости от температуры прокалики. Для исходного силикагеля (рис. 1а) характерно высокое значение удельной поверхности ($684 \text{ м}^2/\text{г}$), что объясняется получением силикагеля в очень кислой среде ($\text{pH} < 1$) [2]. Размер пор для этого образца не превышает 5 нм, при этом велика доля микропор ($S_{\text{уд}}$ микропор $135 \text{ м}^2/\text{г}$). После прокалики силикагеля при 700°C удельная поверхность снижается до $604 \text{ м}^2/\text{г}$ в основном за счёт уменьшения количества микропор (на уменьшение $S_{\text{уд}}$ на $80 \text{ м}^2/\text{г}$ приходит уменьшение $S_{\text{уд}}$ микропор на $63 \text{ м}^2/\text{г}$), распределение мезопор по размерам практически не изменяется. После прокалики силикагеля при 900°C происходит значительное снижение $S_{\text{уд}}$ за счёт уменьшения доли мезопор размером 2–5 нм, остаются поры размером менее 2.5 нм. После прокалики силикагеля при 1100°C наблюдалось вспенивание гранул силикагеля, $S_{\text{уд}}$ становится меньше $1 \text{ м}^2/\text{г}$. Таким образом, пористое пространство синтезированного силикагеля представлено значительным количеством микропор и мезопор размером менее 5 нм, при термической обработке происходит разрушение пористой структуры силикагеля.

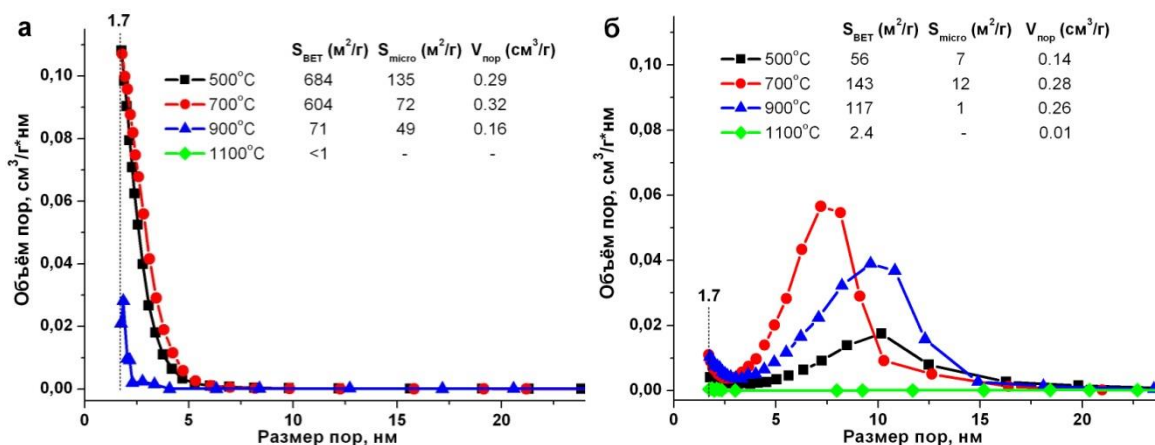


Рис.1. Характеристики пористого пространства силикагеля (а) и силикагеля, подверженного гидротермальной обработке (б), в зависимости от температуры прокалики

Для силикагеля, подверженного гидротермальной обработке (рис. 1б), наблюдается значительное изменение пористой структуры: силикагель имеет $S_{\text{уд}} 56 \text{ м}^2/\text{г}$, при размере пор 4–17 нм, вклад микропористости снижается ($S_{\text{уд}}$ микропор составляет $7 \text{ м}^2/\text{г}$). После прокаливании силикагеля при 700°C наблюдается увеличение $S_{\text{уд}}$ и объёма пор, что может быть связано с уплотнением рыхлой структуры силикагеля, образовавшейся в результате гидротермальной обработки. После прокаливании силикагеля при 900°C наблюдается незначительное уменьшение $S_{\text{уд}}$ за счёт практически полного исчезновения микропор (на уменьшение $S_{\text{уд}}$ на $26 \text{ м}^2/\text{г}$ приходит уменьшение $S_{\text{уд}}$ микропор на $11 \text{ м}^2/\text{г}$). Важно отметить, что для необработанного силикагеля (рис. 1а) аналогичная термическая обработка приводит к более значительному уменьшению $S_{\text{уд}}$ (с 604 до $71 \text{ м}^2/\text{г}$) и объёма пор (с $0,32$ до $0,16 \text{ см}^3/\text{г}$). Прокалка гидротермально обработанного силикагеля при 1100°C , в отличие от необработанного силикагеля, не приводит к полной потере пористости.

Таким образом, пористая структура, сформированная под воздействием гидротермальной обработки, оказывается более стабильной. Оптимизирование условий обработок и использование комплекса чередующихся гидротермальных и термических обработок позволяет разрабатывать подходы по созданию носителей с высокой термической стабильностью и заданной пористой структурой. Получаемый силикагель может быть использован не только в качестве носителя для гетерогенных

катализаторов, но также его использование представляется весьма перспективным при разработке широкого спектра функциональных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ в рамках государственного задания (№ 3.4429.2011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Лисичкина Г.В. – М.: Химия, 1986. – 248 с.
2. Гетерогенный катализ / О.В. Крылов – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 679 с.
3. Ohmacht R., Matus Z. Hydrothermal treatment of silica gel // Chromatographia. – 1984. – V.19. – P. 473.
4. Дутов В.В., Мамонтов Г.В., Водянкина О.В. Влияние гидротермальной обработки на структуру силикагеля // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2011. – Т. 54. – С. 21–26.

ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ ГИДРОЛИЗ КАРБАМИДА В СОСТАВЕ НЕФТЕВЫТЕСНЯЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ВЯЗКОСТИ НЕФТИ

Ю.З.Гусева, Л.И.Сваровская, Л.К.Алтунина

Научные руководители: профессор, д.т.н. Л.К. Алтунина, доцент, к.б.н. Л.И.Сваровская

Институт химии нефти СО РАН, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634021

E-mail: guseva@ipc.tsc.ru

FERMENTATIVE HYDROLYSIS OF CARBAMIDE IN OIL-DISPLACING SYSTEM INTENDED TO DECREASE OIL VISCOSITY

Yu.Z.Guseva, L.I.Svarovskaya, L.K.Altunina

Scientific Supervisors: Prof., Dr. L.K.Altunina, Dr. L.I.Svarovskaya

Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,

Tomsk, Russia, 4, Akademicheskoy Avenue, 643021

E-mail: guseva@ipc.tsc.ru

Fermentative hydrolysis of carbamide was carried out using urease occurring in natural sources of vegetable and bacterial origins. Determined were optimal ratios of carbamide and natural sources containing urease for active hydrolysis yielding CO₂, which decreased oil viscosity, and ammonium hydrate, which formed an alkaline buffer solution, that improved detergent properties of the oil-displacing system. The data obtained constitute scientific basis of the biotechnology intended to enhance recovery of high-viscosity oils from high-temperature oil pools.

Технология добычи трудноизвлекаемой вязкой нефти основаны на термическом воздействии на пласт, что является технически сложным и дорогостоящим процессом. Затраты энергии с применением тепловых технологий эквивалентны трети энергии извлекаемой продукции [1]. Доля трудно извлекаемых запасов