

А

Б

А – объём, приходящийся на одну молекулу воды при 4 °С; Б – димеры и флуктуации плотности

Моделирование схем подобных рисунке очень полезно при рассмотрении строения поверхности металлов, защитных покрытий, биологически активных веществ, растворов ПАВ.

**Список литературы**

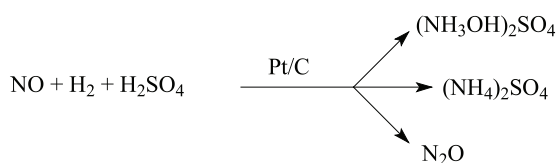
1. Райд К. Курс физической органической химии. – М.: Мир, 1972. – 575 с.

**ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ NO НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ СУЛЬФАТА ГИДРОСИЛАМИНА**

Бобрин В.А., Бобровская А.Н., Симонов П.А.  
Новосибирский государственный университет,  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
Новосибирск, e-mail: val.bobrin@yandex.ru

Гидрирование NO на катализаторах Pt/графит в растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> является одним из промышленных способов синтеза гидросиламинсульфата. Главным образом, гидросиламинсульфат используется для получения капролактама – исходного соединения в производстве полиамидных волокон. В России производство гидросиламинсульфата осуществляется на заводах КОАО «Азот» (г. Кемерово), ЗАО «КуйбышевАзот» (г. Куйбышев) и ОАО «Щекиноазот» (р.п. Первомайский, Щекинский район, Тульская область).

Синтез гидросиламинсульфата основан на каталитическом восстановлении оксида азота(II) водородом в разбавленной серной кислоте. В среде серной кислоты этот процесс описывается следующими уравнениями:



Синтез гидросиламинсульфата проводят в мягких условиях при температуре 40-60 °С (обычно 40-45 °С) и давлении от атмосферного до 4 МПа (обычно атмосферное). Смесь газов H<sub>2</sub> и NO в мольном соотношении 1.5:1-5:1 (обычно 2:1) пропускается через суспензию катализатора (25-40 г/л) в растворе серной кислоты (2-6 N). В качестве катализаторов используют платину, нанесенную на графит (обычно 0,5 % Pt/графит).

При гидрировании NO наряду с основным продуктом – гидросиламинсульфатом, образуются побочные продукты – сульфат аммония и закись азота. И если сульфат аммония можно утилизировать (минеральные удобрения, производство вязкого волокна), то закись азота сжигается с хвостами в факеле, т.е. не утилизируется. В этой связи, надо подбирать такие параметры осуществления процесса гидрирования NO, чтобы добиться наибольшего выхода по гидросиламинсульфату.

Настоящая работа включала в себя изучение влияния на активность и селективность платиновых катализаторов в гидрировании NO режимов и параметров осуществления процесса гидрирования – загрузки катализатора, температуры реакции, эффективности перемешивания.

С целью изучения этих вопросов был протестирован катализатор – платина, нанесенная на графит (массовая доля платины составляет 0,5%), на лабораторной каталитической установке гидрирования окиси азота (II).

К настоящему времени получены следующие результаты: показано, что уменьшение выхода побочного продукта – N<sub>2</sub>O (закись азота) – достигается при увеличении концентрации суспензии катализатора Pt/графит, при повышении температуры реакционной смеси (рис. 1 и 2), снижении скорости подачи газов или увеличении скорости перемешивания суспензии (таблицу). Сокращения: ГАС – гидросиламинсульфат, СА – сульфат аммония, ЗА – закись азота.

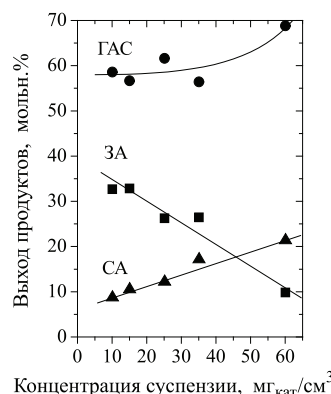


Рис. 1. Зависимость селективности образования продуктов гидрирования NO от концентрации катализатора. T = 40 °С

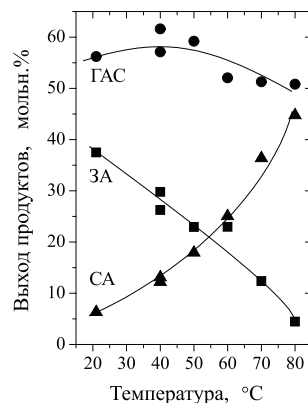


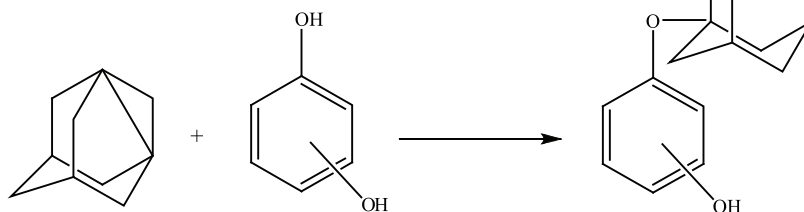
Рис. 2. Зависимость селективности образования продуктов гидрирования NO от температуры этого процесса. Загрузка катализатора 25 мг\_кат/см^3

Выход продуктов реакции при различных режимах перемешивания реакционной смеси и сдувки абгазов из реактора ( $T = 40^\circ\text{C}$ , концентрация катализатора  $25 \text{ мг}_{\text{кат}}/\text{см}^3$ )

Условия осуществления процесса гидрирования NO	Скорость потока газов, $\text{см}^3/\text{мин}$	Выход продуктов, мольн. %			Мольн. $\text{M}_{\text{ГАС}}/\text{M}_{\text{СА}}$ ***	Конверсия NO, %
		ГАС	СА	ЗА		
Перемешивание суспензии						
Интенсивное*	4-5	48,1	7,2	44,6	6,7	95,4
Медленное**	4-5	37,2	8,8	54,0	4,2	66,4
Интенсивное	4-5	57,1	13,1	29,8	4,4	77,9
Интенсивное	2-2,5	77,0	20,0	3,0	3,9	82,8

Примечания: \* – вспененное состояние суспензии, \*\* – отсутствии вспенивания суспензии, \*\*\* – ГАС – гидросиламинсульфат, СА- сульфат аммония.

Эти закономерности объясняются переходом процесса гидрирования NO в режим внешней диффузии, когда скорость реакции определяется рас-



Образование продуктов адамантирования ароматического кольца может быть обусловлено генерированием из 1,3-ДГА адамантил-катиона, который атакует ароматическое кольцо по механизму электрофильного замещения. С другой стороны, известно, что алкиловые эфиры фенолов склонны к перегруппировочным процессам (подобным перегруппировке Клайзена). В связи с этим остается не выясненным, образуются продукты адамантирования ароматического кольца в ходе химической реакции, или происходит перегруппировка уже полученного адамантилового эфира.

С целью объяснения образования продуктов адамантирования ароматического кольца фенолов в некаталитических реакциях проведено изучение превращений 4-(адаманти-1-илокси)фенола, полученного по методике [2]. Изучение превращений 4-(адаманти-1-илокси)фенола проводили как в условиях синтеза, так и при повышенных температурах в различных растворителях (диэтиловый эфир, бензол, фенол) при температуре  $30-80^\circ\text{C}$ , в течение 10 ч.

Установлено, что при кипячении в диэтиловом эфире 4-(адаманти-1-илокси)фенол не претерпевает изменений в течение 10 ч. Аналогичное наблюдалось и при повышенных температурах (кипячение в бензоле).

Учитывая, что во время образования адамантилового эфира в реакционной массе присутствует исходный гидрохинон, который может способствовать перегруппировке, нами также исследовано превращение 4-(адаманти-1-илокси)фенола в среде фенола, выступающего как О-Н кислота.

Установлено, что при нагревании 4-(адаманти-1-илокси)фенола в среде фенола при  $50^\circ\text{C}$  в течение 10 ч в реакционной массе обнаружен 2-(адаманти-

творимостью газов реагентов в суспензии катализатора и скоростью их диффузии к поверхности катализатора. Такой режим проведения процесса гидрирования NO характеризуется наибольшей селективностью по основному продукту – гидросиламинсульфату.

#### ИЗУЧЕНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ 4-(АДАМАНТ-1-ИЛОКСИ)ФЕНОЛА

Данилов Д.В., Камнева Е.А., Бутов Г.М.

Волжский политехнический институт,  
филиал Волгоградского государственного технического  
университета, Волжский,  
e-mail: Danilov.Dmitry.vlz@yandex.ru

Ранее нами изучена некаталитическая реакция 1,3-дегидроадамантана (1,3-ДГА) с двухатомными фенолами: пирокатехин, резорцин, гидрохинон [1]. Установлено, что основным направлением реакции является селективное О-алкилирование фенолов 1,3-ДГА, приводящее к образованию моноадамантиловых эфиров с выходами 80-85%. Однако при этом образуются продукты адамантирования ароматического кольца с выходами до 10%:

1-ил)гидрохинон, что свидетельствует о процессе перегруппировки. Вероятно, фенол, выступая в качестве кислоты, катализирует процесс перегруппировки. Отметим, что из реакционной смеси, наряду с 2-(адаманти-1-ил)гидрохиноном выделен 4-(адаманти-1-ил)фенол, что говорит о возможном межмолекулярном механизме пералкилирования.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют, что образование продуктов С-адамантирования в некаталитической реакции [1] проходит через стадию образования адамантил-катиона за счёт кислотности самого гидрохинона. Для протекания перегруппировки, вероятно, требуется использование катализаторов.

#### Список литературы

1. Бутов, Г.М. Селективное О-адамантирование двухатомных фенолов 1,3-дегидроадамантаном / Г.М. Бутов, Е.А. Камнева, К.Р. Саад // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84, Вып. 4. – С. 695-696.
2. Пат. 2346927 Российская Федерация, МПК С 07 С 43/235, С 07С43/253 С 07 С 205/36, С 07 С 41/01. Способ получения адамантилфеноловых эфиров / Г.М. Бутов, Е.А. Камнева, В.М. Мохов. – ГОУ ВПО ВолГТУ. – 2009.

#### ТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ПЕРЛИТ

Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Егоров В.А.,  
Кочетков В.Г., Майборода О.Ю.

ВПИ (филиал) ГОУВПО ВолГТУ, Волжский,  
www.volpi.ru, e-mail: Geminy-i@mail.ru

Вспученный перлит полученный в результате термической обработки вулканической аллюмосиликатной породы, является высокоэффективным тепло- и звукоизоляционным материалом. В отличие от жидких теплоизоляционных материалов (покрытия