

катализаторе. Видно, что с увеличением температуры значение конверсии СО увеличивается для всех образцов. Наибольшее значение конверсии СО показал образец CuZnAlCr: при $T=260^{\circ}\text{C}$ значение конверсии СО составляет 83%. Вероятно, такие каталитические свойства катализатора связаны с различием в структуре синтезированных образцов.

Исследования проведены с использованием оборудования ТРЦКП ТГУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 13-08-98129 р_сибирь_a.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Караханов Э.А. Синтез-газ как альтернатива нефти. Часть II. Метанол и синтезы на его основе // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 12. – С. 65–69.
2. Розовский А.Я. Экологически чистые моторные топлива на базе природного газа // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – № 13. – С. 701–712.
3. Косова Н.И., Курина Л.Н., Шиляева Л.П. Синтез диметилового эфира из СО и H_2 // Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85. – № 7. – С. 1–5.
4. Пат. 2055639 РФ. МПК6 B01J 37/08. Способ получения катализатора для низкотемпературного синтеза метанола / Институт катализа им.Г.К. Борескова СО РАН. Заявлено 18.06.1993; Опубл. 10.03.1996
5. Natalia I. Kosova, Pavel G. Musich, Irina A. Kurzina, Alexander V. Vosmerikov Complex Catalysts for Direct Synthesis of Dimethyl Ether From Synthesis Gas. Part I Study of the Catalytic Properties // Advanced Materials Research. – 2014. – V. 872. – P.15–22.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРАФТОРОБРОМАТА КАЛИЯ С СОЕДИНЕНИЯМИ УРАНА

М.Ю. Войтенко

Научный руководитель: ассистент С.И. Ивлев

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

E-mail: voytenkomax@mail.ru

STUDY OF THE POTASSIUM TETRAFLUOROBROMATE INTERACTION WITH COMPOUNDS OF URANIUM

M.Yu. Voytenko

Scientific Supervisor: assistant S.I. Ivlev

Tomsk Polytechnic University, 634050, Russia, Tomsk, Lenina av., 30

E-mail: voytenkomax@mail.ru

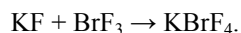
This article shows the principal possibility of application of alkali metal tetrafluorobromates for obtaining fluorides of radioactive elements on the example of interaction of potassium tetrafluorobromate with uranium compounds. The composition of the products was determined with powder X-ray diffraction, the corresponding schemes of reactions were proposed.

В технологии редких элементов и материалов, применяющихся в атомной промышленности, важное место занимают процессы получения фтористых соединений элементов для последующего их разложения с целью получения таких элементов в металлическом виде. За время развития химии фтора было найдено достаточное количество различных фторирующих агентов, таких как F_2 , BrF_3 , ClF_3 , XeF_2 , XeF_4 и др. Несмотря на широкое применение некоторых из них, существует ряд причин, затрудняющих их использование. Так, например, трифторид брома BrF_3 в своё время показал перспективность применения в урановой промышленности, где его было предложено использовать для окислительного фторирования как урана, так и сопутствующих ему редкоземельных элементов. Тем не менее, его высокая реакционная способность сильно осложняет его применение, хранение и транспортировку, а также предъявляет повышенные требования к технике безопасности и квалификации персонала [1].

В настоящее время перспективной альтернативой традиционным фторокислителям является применение тетрафтороброматов щелочных металлов, так же способных одновременно окислять весь ряд радиоактивных и редкоземельных элементов. Они представляют собой твёрдые вещества, обладающие гораздо меньшей реакционной способностью при нормальных условиях, чем исходные фториды галогенов, но, тем не менее, сохраняют присущие им сильные окислительные свойства, которые проявляются при плавлении [2].

Однако на сегодняшний день накоплено недостаточно сведений о характере процессов взаимодействия тетрафтороброматов щелочных металлов с различными классами химических соединений, понимание которых важно при решении проблемы замены фторидов галогенов на их более безопасные производные. Целью данной работы стало исследование процессов взаимодействия оксидов урана с тетрафтороброматом калия.

Синтез тетрафторобромата калия $KBrF_4$ проводился по методике, изложенной в [3, 4], и был основан на следующем взаимодействии:



Для предотвращения бурного выделения тепла, расплавления тетрафторобромата калия, а также вскипания трифторида брома и его уноса из зоны реакции, данный синтез проводился в специальной трехкомпонентной системе. Смесь в начальный момент времени представляла собой систему, состоящую из твердого фторида калия и двух несмешивающихся жидкостей: трифторида брома и инертного хладона. В качестве последнего использовался фреон–113 с температурой кипения $47,5^\circ C$. При этом плотность трифторида брома больше плотности хладона, поэтому BrF_3 находился на дне реактора.

После заполнения реактора трифторидом брома и фреоном порциями добавлялся фторид калия, затем смесь перемешивалась в течение 1 часа до полного завершения реакции. После этого система нагревалась до температуры кипения фреона. Испаряющийся фреон поступал в систему улавливания для конденсации и последующей очистки. Полученный тетрафторобромат калия упаковывался в герметичные тефлоновые ёмкости, заполненные аргоном, и применялся в дальнейших исследованиях.

Взаимодействие оксидов урана с тетрафтороброматом калия осуществлялось в запаянных никелевых ампулах, предварительно пассивированных фтором. Перед загрузкой в ампулы смесь таблетировалась для улучшения контакта фаз. Ампулы нагревались в муфельной печи до $400^\circ C$ в течение 120 минут, далее выдерживались при такой температуре в течение 150 минут и медленно охлаждались в течение 240 минут.

Исследование продуктов взаимодействия проводилась методом рентгенофазового анализа порошкообразных продуктов. Исследование продуктов взаимодействия проводилась методом рентгенофазового анализа порошкообразных продуктов. Идентификация полученных дифрактограмм проводилась по международной базе данных PDF-2 [5].

В настоящем исследовании для установления состава образующихся продуктов проводилось взаимодействие диоксида урана с большим избытком тетрафторобромата калия $\text{UO}_2:\text{KBrF}_4=1:12$ (масс.). Соответствующая дифрактограмма продукта представлена на рисунке 1.

Аналогичное взаимодействие с соотношением $\text{UO}_3:\text{KBrF}_4=1:12$ (масс.) было проведено для оксида урана (VI), дифрактограмма продуктов взаимодействия представлена на рисунке 2.

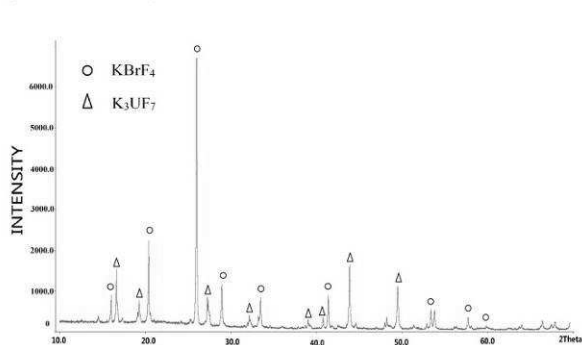


Рис. 1. Дифрактограмма продукта взаимодействия $\text{UO}_2:\text{KBrF}_4 = 1:12$ (масс.)

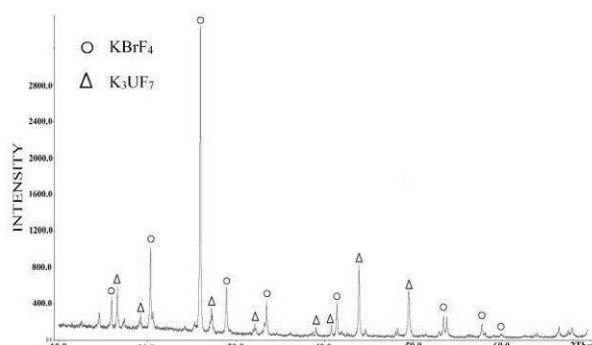
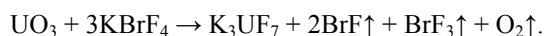
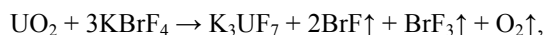


Рис. 2. Дифрактограмма продукта взаимодействия $\text{UO}_3:\text{KBrF}_4 = 1:12$ (масс.)

При сопоставлении рефлексов с пиками возможных веществ из дифракционной базы данных PDF-2 было отмечено наличие преимущественно только двух продуктов в каждом из случаев. При идентификации продуктов взаимодействия оксидов урана с тетрафтороброматом калия было отмечено присутствие гептафтороураната дикалия K_3UF_7 , который может быть представлен в виде $\text{K}_2\text{UF}_6 \cdot \text{KF}$. Помимо соответствующих производных в обоих случаях на дифрактограммах были отмечены рефлексы второй фазы: непрореагировавшего избытка тетрафторобромата калия KBrF_4 . Исходя из полученных данных, было сделано предположение, что реакции взаимодействия протекают согласно следующим схемам:



Таким образом, в данном исследовании показана принципиальная возможность применения тетрафтороброматов щелочных металлов для получения фторидов радиоактивных элементов на примере взаимодействия тетрафторобромата калия с оксидами урана. Определён состав получаемых продуктов и предложены схемы протекания реакций. Однако следует отметить, что при попытке фторирования оксида урана(VI) было получено соединение четырёхвалентного урана вместо ожидаемого шестивалентного. Объяснение причин наблюдаемого эффекта требует проведения дополнительных экспериментов, что проведение которых планируется авторами в ближайшее время.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Митькин В.Н., Шавинский Б.М., Камелин А.И. Извлечение примесей редкоземельных элементов из оксида урана с помощью трифторида брома для их концентрирования и аналитического определения

- // Журнал аналитической химии. – 2000. – Т. 55. - № 3. – С. 286–288.
2. V.N. Mitkin // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 56 (2001). – P. 135–175.
3. Шагалов В.В. Физико-химические основы синтеза тетрафторобромата калия: дис. ... канд. хим. наук. – Томск: ТПУ, 2010. – 156 с.
4. A.I. Popov, Y.M. Kiselev, V.F. Sukhoverkhov, N.A. Chumaevskii, O.A. Krasnyanskaya, A.T. Sadikova. Russ. // J. Inorg. Chem. – 1987. – V. 32. – P. 619–622.
5. ICDD (2010). PDF-2 (Database), edited by Dr. Soorya Kabekkodu, International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA.

ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРОПАНА НА ГАЛЛОАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

А.Н. Волюнкина¹, Л.Н. Восмери́кова²

Научный руководитель: к.х.н Л.Н. Восмери́кова

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

² Институт химии нефти СО РАН, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634021

E-mail: lkplu@ipc.tsc.ru

CONVERSION OF PROPANE OVER GALLOALUMOSILICATE CATALYSTS

A.N. Volynkina¹, L.N. Vosmerikova²

Scientific Supervisor: Cand.chem.sci. L.N. Vosmerikova

¹Tomsk state university, Russia, Tomsk, Lenina Avenue, 36, 634050

²Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Russia, Tomsk, Akademichesky Avenue, 4, 634021

E-mail: lkplu@ipc.tsc.ru

Galloalumosilicates with different content of lattice atoms of aluminum and gallium are synthesized and their catalytic properties in the course of propane aromatization are investigated. The concentration of gallium in the catalyst is determined and the process conditions ensuring formation of the maximum amount of a desired product are found.

Цеолитные катализаторы, модифицированные металлами и их оксидами, широко применяются в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Традиционным методом получения таких каталитических систем является пропитка носителя растворами солей металлов с последующим термическим разложением. Однако этот метод не всегда позволяет добиться равномерного распределения модификатора в объеме носителя, при этом значительная его часть оказывается локализованной на внешней поверхности кристаллов цеолитов, что снижает эффективность работы таких катализаторов. В связи с этим, разработка новых методов модифицирования цеолитных катализаторов, обеспечивающих равномерное распределение модификатора, представляет большой научный и практический интерес. В этом отношении перспективным представляется добавление модификатора непосредственно в процессе гидротермального синтеза цеолита [1–2]. Введение полизарядных катионов элементов I–VIII групп (M^{n+}) в исходный алюмокремнегель перед его гидротермальной кристаллизацией дает возможность для