

газовой смеси. Разряд возбуждается генератором высоковольтных импульсов напряжения амплитудой до 10 кВ и частотой до 2000 Гц.

Скорость подачи газовой смеси составляла 60 см<sup>3</sup>·мин<sup>-1</sup>, время контакта газовой смеси с разрядной зоной 12,5 с. Анализ газообразных продуктов реакции проводился методом газовой хроматографии (ДТП, набивная колонка длиной 3 м, диаметром 3 мм, сорбент Порapak QS, режим изотермический).

В данной работе с целью оптимизации процесса очистки было исследовано влияние удельной мощности разряда на конверсию сероводорода и метана в смесях с различным содержанием сероводорода. Удельную энергию разряда изменяли, варьируя частоту следования импульсов напряжения, его амплитуду, площадь высоковольтного электрода.

За один проход газовой смеси через реактор полное удаление сероводорода достигается при активной мощности БР 7 Вт и начальной концентрации сероводорода 0,5% об. С дальнейшим увеличением концентрации сероводорода в его смеси с метаном снижение активной мощности БР с 7 до 3 Вт приводит к уменьшению его конверсии. С увеличением начальной концентрации сероводорода в метане энергозатраты на удаление сероводорода также снижаются.

Зависимость конверсии сероводорода от удельной энергии разряда имеет вид кривой с насыщением, которая отражает максимальное удаление сероводорода (более 95 % об.) в области высоких значений удельной энергии. Следует отметить, что зависимость энергозатрат на удаление сероводорода от удельной энергии разряда имеет экстремальный вид, где минимальное значение их величины, по-видимому, отвечает термодинамически оптимальным условиям этого процесса в низкотемпературной неравновесной плазме в различных видах разряда [1].

В составе газообразных продуктов реакции обнаружены водород, этан, этилен и пропан. Газообразные меркаптаны (метил-, этилмеркаптан) не обнаружены. Водород является преобладающим продуктом реакции. Его содержание снижается с увеличением удельной энергии разряда. При этом наблюдается незначительный рост содержания этана и пропана, а содержание этилена незначительно снижается. Следует отметить, что конверсия метана с ростом удельной энергии разряда в исследованном диапазоне возрастает с 0,5 до 12 % об.

Таким образом, показано, что в оптимальных условиях удаления сероводорода из смеси с метаном конверсия сероводорода превышает величину 95 % об., конверсия метана не превышает 12 % об. Такие показатели процесса очистки метана от сероводорода в плазме БР позволяют считать его перспективным для дальнейшей технической реализации.

#### Литература

1. Gutsol K.A. Plasma dissociation of hydrogen sulfide // iDEA: Drexel E-repository and archives. 2012. URL: <http://dspace.library.drexel.edu/handle/1860/4035> (дата обращения: 21.12.2013).
2. Kiss A., Yildirim Ö., Hüser N., Leßmann K., Kenig E. Reactive absorption in chemical process industry: A review on current activities // Chemical engineering journal. – 2012. – №213. – P. 371-391.
3. Mollah M., Schennach R., Patscheider J., Promreuk S., Cocke D. Plasma chemistry as a tool for green chemistry, environmental analysis and waste management // Journal of Hazardous Materials. 2000. – № B79. – P.301–320.

### РАЗРАБОТКА НОВЫХ АГЕНТОВ ДЛЯ СШИВКИ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ КАБЕЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, УСТОЙЧИВЫХ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

**Н.О. Кухленкова, А.А. Троян**

Научный руководитель доцент В.Г. Бондалетов

**Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия**

В настоящее время для изготовления изоляции кабелей и проводов для геофизических работ и нефтяной промышленности широко применяются сшитые полиолефины. Изменение молекулярной структуры в сшитом полимере определяет высокие технологические и механические характеристики материала, а именно – термическую стойкость, ударную прочность и прочность на разрыв, морозостойкость и стойкость к растрескиванию и т.д.

Одним из методов получения сшитых полиолефинов является метод силанольной сшивки. В качестве сшивающих агентов используют полифункциональные кремнийорганические соединения – силаны. Наличие в структуре кремнийфункциональных групп придает сшитым полимерам особые физико-химические свойства: устойчивость к повышенным температурам и УФ-излучению, коррозионно-химическую стойкость, низкое влагопоглощение. Варьирование структуры и расширение номенклатуры силанольных сшивающих агентов приводит к увеличению возможностей целенаправленной модификации и изменения надмолекулярной структуры образующихся композиций. Данное направление исследований представляется перспективным для производства сшитых полиолефинов и их сополимеров [1, 2].

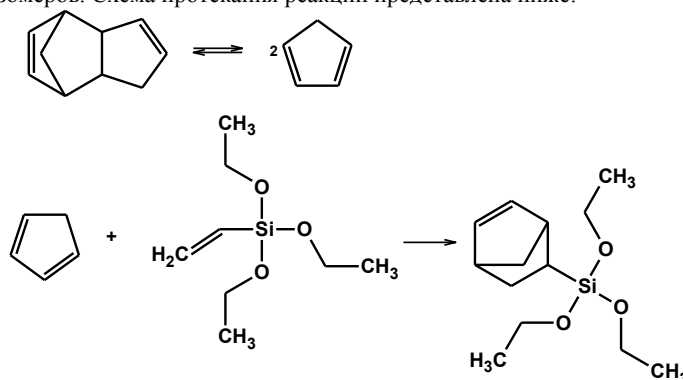
Целью данной работы являлась разработка новых сшивающих агентов на основе винилтриэтоксисилана (ВТЭС) и дициклопентадиена (ДЦПД).

Дициклопентадиен и структурно подобные соединения, типа норборненов и норборнадиенов, являются новыми объектами для получения полимерных материалов с уникальными свойствами, что связано с присутствием в структуре этого ряда мономеров напряженных циклических фрагментов с неопределенными связями [3]. Получение сшивающих агентов на основе цикло- и дициклопентадиена и их кремнийорганических

производных может привести к созданию конструкционных и изоляционных материалов, обладающих комплексом полезных характеристик.

Синтез кремнийорганического производного норборнена проводили в стеклянных ампулах при температуре 210 °С и различной продолжительности реакции. Соотношение исходных компонентов ДЦПД и ВТЭС составляло 1 : 2 (моль). Анализ полученных продуктов осуществляли с помощью ЯМР <sup>1</sup>Н-спектроскопии на ЯМР–Фурье-спектрометре «AVANCE AV 3000» («Bruker») и хроматомасс-спектрометрии с ионизацией электронным ударом при помощи газового хроматографа с масс-селективным детектором, капиллярной колонкой HP-INNOWAX (полярная полиэтиленгликолевая фаза).

Взаимодействие ДЦПД с ВТЭС протекает через стадию деполимеризации ДЦПД с образованием цикlopentадиена (ЦПД), который в свою очередь вступает в реакцию циклоприсоединения с ВТЭС. Продуктами такого присоединения, вероятно, являются циклические и бициклические производные. В качестве основного аддукта реакции выступает бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-ил(триэтоксисилан, который может быть представлен в качестве экзо- и эндо-изомеров. Схема протекания реакции представлена ниже:



По данным ГХМС суммарная концентрация экзо- и эндо-аддуктов при продолжительности реакции 12 часов достигает 55 %, при дальнейшем увеличении времени реакции концентрации этих продуктов изменяются незначительно (рис. 1). Концентрация исходных веществ ДЦПД и ВТЭС с увеличением продолжительности уменьшается пропорционально концентрации образовавшихся аддуктов (рис. 2).

На рис. 3 представлен ЯМР <sup>1</sup>Н-спектр реакционной массы полученной при продолжительности 16 часов. Сигналы ненасыщенных связей наблюдаются в области 5–6 м.д., сигнал в области 6,0–6,1 м.д. относится к протонам норборненовых двойных связей аддукта (6 и 7, рис. 3). Сигналы в области 3,2–3,8 и 1,0–1,2 м.д. относятся к протонам этоксильных групп (10, 13, 16 и 11, 14, 17, рис. 3). Группы сигналов в области 0,46–0,5 м.д. соответствуют метиновым протонам норборненового цикла, соседствующим с триэтоксисиланольной группой (1, рис. 3).

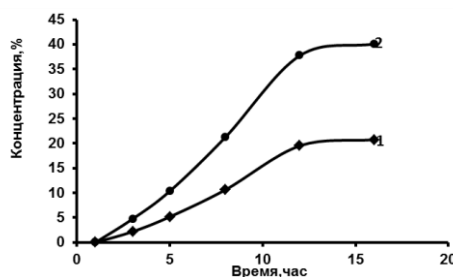


Рис. 1 Зависимость концентрации (2R)-бицикло[2,2,1]гепт-5-ен-2-ил(триэтоксисилана (1) и (2S)-бицикло[2,2,1]гепт-5-ен-2-ил(триэтоксисилана (2) от продолжительности реакции

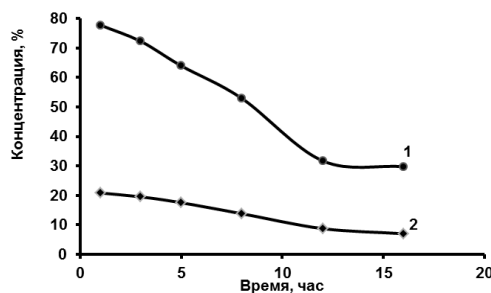


Рис. 2 Зависимость концентрации ДЦПД (1) и ВТЭС (2) от продолжительности реакции

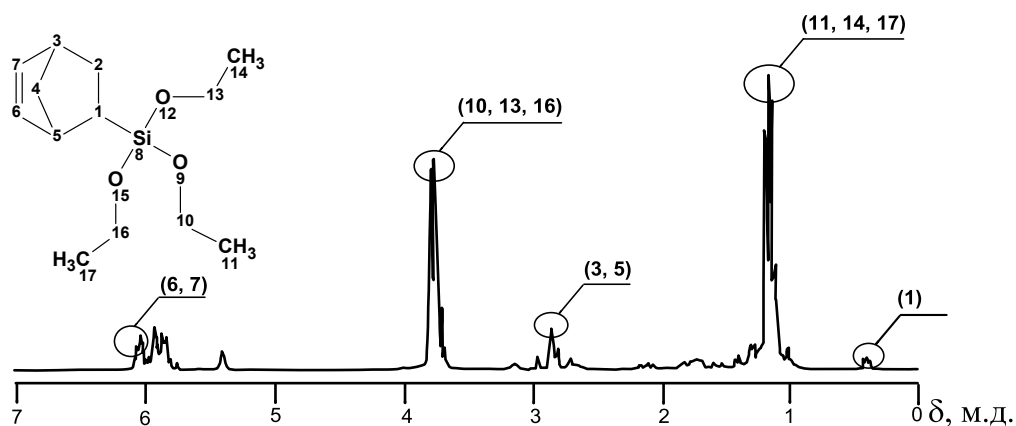


Рис. 3 ЯМР  $^1\text{H}$ -спектр аддукта, полученного при взаимодействии ДЦПД и ВТЭС

Таким образом, исследовано взаимодействие дициклопентадиена с винилтриэтоксисиланом. С помощью хроматографии и ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии установлено, что основными продуктами реакции являются экзо- и эндо-изомеры бицикло[2,2,1]гепт-5-ен-2-ил(триэтоксисилана). Суммарный выход продуктов полученных при продолжительности реакции 12 часов составляет 55 %.

Наличие в структуре бицикло[2,2,1]гепт-5-ен-2-ил(триэтоксисилана) кремнийфункциональных и органофункциональных циклических групп делает его перспективным сшивающим агентом для получения полиолефинов с объемной (каркасной) надмолекулярной структурой, устойчивой к агрессивным средам.

#### Литература

1. Калинин М.К. и др. О применении силанольносшиваемого полиэтилена для изоляции силовых кабелей среднего напряжения // Кабели и провода. – М., 2013. – № 2 (339). – С. 14 – 19.
2. Кикель В.А. Производство труб из сшитого полиэтилена с повышенной долговечностью при высоких температурах эксплуатации. // Дис. ... канд. техн. наук. – М., 2006. – 144 с.
3. Ляпков А.А. и др. Исследование полимеризации дициклопентадиена в присутствии каталитических систем на основе  $\text{TiCl}_4$  // Известия ТПУ. – Томск, 2013. – № 3. – С. 105 – 112.

#### SUSFACE INVESTIGATIONS OF INTERMETALLIC INPD UNDER METHANOL STEAM REFORMING CONDITIONS

M. Neumann<sup>a</sup>, W. Reschetilowski<sup>b</sup>, A. Knop-Gericke<sup>c</sup>,  
D. Teschner<sup>c</sup>, P. Wochner<sup>d</sup>, M. Armbrüster<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden

<sup>b</sup> Professur für Technische Chemie, Technische Universität Dresden, Dresden

<sup>c</sup> Anorganische Chemie, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin

<sup>d</sup> Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme, Stuttgart

#### Introduction

The surface of heterogeneous catalysts is the key factor influencing the selectivity and activity in many chemical reactions. It is therefore of big importance to investigate changes occurring in the near surface region in situ. This work is dealing with InPd and its behavior under methanol steam reforming (MSR) conditions. To investigate these changes in situ surface sensitive x-ray diffraction (GIXRD) <sup>[1]</sup> and x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) <sup>[2]</sup> measurements are performed. Both methods complement the understanding of the surface of a material. Whereas XPS has its benefits in the discrimination of the different oxidation states of an element, it is possible to differentiate the respective intermetallic compounds by GIXRD measurements. <sup>[3]</sup>

#### Experimental

InPd bulk samples were synthesized by melting of elemental indium (99,999%, ChemPur, granules) and palladium (99,95%, ChemPur, 1-3 mm shots) in an high frequency furnace at approximately 1050°C. The obtained ingots were annealed at 800°C for 12 days and quenched in water afterwards. One part of the ingots was cut into slices and polished thoroughly for grazing incident angle x-ray diffraction (GIXRD) measurements at the MPI-IS Beamline at ANKA. Measurements were performed in an in situ XRD-900 measurement cell from Anton Paar. Diffractograms were detected with a PILATUS<sup>®</sup> plate detector from Dectris at incident angles of 0.2, 0.4, 3 and 10 ° in the range of 20 to 90