

Сравнительным анализом расчетных и экспериментальных координат атомов для упорядоченной кубической фазы литий-цинк марганцевой шпинели (медленно охлажденной от 700 °С до комнатной [1]) определены интегральные (критические и некритические) величины смещений ионов из равновесных положений в неупорядоченной кубической ячейке шпинели. Величины смещений оказались равными для ионов Li(1) ( $a \approx -0,008 \text{ \AA}$ ), для ионов Zn ( $b \approx -0,029 \text{ \AA}$ ), для ионов Li(2) ( $c \approx -0,016 \text{ \AA}$ ), Mn ( $d \approx -0,053 \text{ \AA}$ ),  $e \approx 0,068 \text{ \AA}$ ,  $f \approx -0,573 \text{ \AA}$ ) и для ионов кислорода O(1) ( $k \approx -0,220 \text{ \AA}$ ,  $l \approx 0,056 \text{ \AA}$ ,  $m \approx -0,152 \text{ \AA}$ ), O(2) ( $n \approx -0,103 \text{ \AA}$ ,  $p \approx -0,103 \text{ \AA}$ ,  $r \approx 0,194 \text{ \AA}$ ), O(3) ( $g \approx -0,061 \text{ \AA}$ ), O(4) ( $h \approx -0,116 \text{ \AA}$ ). Из-за недостатка экспериментальных данных выделить некритические смещения не возможно. Значительные по величине смещения кислорода и марганца приводят к значительной деформации гексаэдров в структуре неупорядоченной шпинели.

В P2<sub>1</sub>3-фазе «бывшие» тетраэдрические катионы лития и цинка находятся в моновариантной позиции 4(a) с локальной симметрией 3(C<sub>3</sub>). Их ближайшее окружение различно: вокруг Li(1) расположены три кислорода O(2) и один O(4) (рис. 2, а), а вокруг Zn – три кислорода O(1) и один O(3) (рис. 2, б). Ось третьего порядка проходит соответственно вдоль связей Li(1)–O(4) и Zn–O(3). Марганец находится в трехвариантной позиции 12(в) в центре искаженного октаэдра, его локальная симметрия 1(C<sub>1</sub>). Вокруг атома Mn расположены два атома кислорода O(1), два атома кислорода O(2), один атом кислород O(3) и один атом кислород O(4)

(рис. 2, в). Катионы Li(2) находятся в центре искаженного октаэдра в моновариантной позиции 4(a) с локальной симметрией 3(C<sub>3</sub>). Ближайшим окружением Li(2) являются три атома кислорода O(1) и три атома кислорода O(2) (рис. 2, г). Анионы кислорода в упорядоченной фазе разбились на две группы, в каждой из которых имеется два разных типа ближайшего окружения. Атомы кислорода O(1) и O(2) занимают тривариантные двенадцатикратные позиции 12(в) с локальной симметрией 1(C<sub>1</sub>), а атомы кислорода O(3) и O(4) занимают моновариантные четырехкратные позиции 4(a) с локальной симметрией 3(C<sub>3</sub>). Атом кислорода O(1) окружен двумя атомами марганца, одним атомом цинка и одним атомом Li(1), атом кислорода O(2) окружен двумя атомами марганца, одним атомом Li(2) и одним атомом Li(1), атом кислорода O(3) окружен тремя атомами марганца и одним атомом цинка, атом кислорода O(4) окружен тремя атомами марганца и одним атомом Li(1). Ближайшее окружение каждого из четырех типов атомов кислорода показано на рис. 2, д-з).

Таким образом, расчетная структурная формула  $\text{LiZn}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  в P2<sub>1</sub>3-фазе имеет вид:  $(\text{Li}(1)^{4(a)}_{0,5}\text{Zn}^{4(a)}_{0,5})[\text{Li}^{4(a)}_{0,5}\text{Mn}^{12(b)}_{1,5}]\text{O}^{12(b)}\text{O}^{12(b)}\text{O}^{4(a)}$  и полностью согласуется с нейтронографическими и рентгеноструктурными экспериментальными данными [1].

#### Список литературы

1. Lee Y.J., Park S.H., Eng C., Parise J.B., Grey C.P. Cation Ordering and Electrochemical Properties of the Cathode Materials  $\text{LiZn}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ,  $0 < x < 0,5$ : A  $^6\text{Li}$  Magic-Angle Spinning NMR Spectroscopy and Diffraction Study // Chem. Mater. – 2002. – Vol. 14. – P. 194–205.

#### Химические науки

##### СЕРУСОДЕРЖАЩАЯ ПРИСАДКА НА ОСНОВЕ ФРАКЦИИ $\alpha$ -ОЛЕФИНОВ C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>

Павлова В.А., Кроман Д.А.,  
Леденёв С.М., Попов Ю.В.

Волгоградский государственный технический  
университет, Волгоград, e-mail: Malish\_di@mail.ru.

Экономические условия рынка России сегодня обуславливают заинтересованность отечественных производителей масел в применении собственных конкурентоспособных композиций присадок. Однако на данный момент при компаундировании товарных масел в основном применяют пакеты импортных присадок, имеющих высокую стоимость и коэффициент вовлечения, а использование имеющихся отечественных присадок к трансмиссионным маслам практически сведено к минимуму.

Из числа соединений, проявляющих противозадирные свойства, наиболее перспективными являются органические соединения с высоким содержанием химически связанной серы,

при этом их противозадирная эффективность возрастает в ряду: моносulfиды и sulfоны; sulfоокси; дисulfиды и полиsulfиды. Одним из наиболее простых и технологичных способов получения полиsulfидов является процесс sulfидирования непредельных углеводородов элементарной серой.

Синтез присадки осуществлялся sulfидированием фракции  $\alpha$ -олефинов C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>, производства «Нижекамскнефтехим» элементарной гранулированной серой производства ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка». Данная фракция является побочным крупнотоннажным продуктом при тетрамеризации ацетилену, и в настоящее время не находит квалифицированного применения.

Взаимодействие фракции альфа-олефинов с серой изучали при температуре 130–200 °С, в течение 1–6 часов при различном соотношении реагентов в присутствии до 5% (масс.) катализатора. Применение гомогенных катализаторов позволило понизить время достижения в продуктах реакции максимально возможной

химически связанной серы более чем в два раза. Определено, что проведение процесса в присутствии катализатора ДФ-11К протекает с наибольшей скоростью и заканчивается в данных условиях через 2–2,5 часа. Установлены оптимальные условия проведения процесса, обеспечивающие получение целевых высокосернистых присадок к трансмиссионным маслам.

### **СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ**

Петелько Ю.С., Кикина Е.А., Леденев С.М.

*Волгоградский государственный  
технический университет, Волгоград,  
e-mail: pequinagatita@mail.ru*

На протяжении многих лет каталитический риформинг бензиновых фракций был и остается основным процессом по производству высокооктановых бензинов. Риформат, являющийся целевым продуктом данного процесса, при добавлении в относительно небольшом количестве на стадии компаундирования позволяет получать высокооктановые товарные бензины.

Основой процесса каталитического риформинга бензинов являются реакции, приводящие к образованию ароматических углеводородов (дегидрирование, дегидроизомеризация, дегидроциклизация парафиновых и нафтеновых углеводородов).

Однако, в связи с переходом России на Европейские стандарты Евро – 3, 4, 5, ужесточаются требования к содержанию в бензинах бензола и ароматических углеводородов. Наряду с чем возникает проблема высокого содержания аро-

матических углеводородов в риформате и поиск путей ее решения.

Действующая установка каталитического риформинга бензиновых фракций ПР-22-35-11/1000 с производительностью 1 млн. т/год на катализаторе R-86 компании «UOP» при температуре 503-532 °С и давлении 1,56–1,96 МПа в трех последовательно соединенных реакторах позволяет получать риформат с октановым числом по исследовательскому методу (ОЧИМ) до 97,5 и суммарным содержанием ароматических углеводородов до 67,1% (масс.) при его выходе до 85,8%.

На основании проведенного патентно-информационного анализа установлено, что использование во втором реакторе риформинга отечественного катализатора СИ-2 компании ОАО «НПП Нефтехим» позволяет снизить содержание ароматических углеводородов при сохранении высоко показателя октанового числа.

Проведенные технико-технологические расчеты показали, что применение данного катализатора во втором реакторе позволяет проводить процесс при более низких температурах 200–460 °С и давлении 1,5 МПа и приводит к увеличению выхода риформата до 87% (масс.) с содержанием ароматических углеводородов до 47,8% (масс.) с октановым числом 96,0 (ОЧИМ).

Таким образом, замена катализатора во втором реакторе позволит снизить суммарное содержание ароматических углеводородов в риформате на 20% (масс.), увеличить выход продукта на 1,2% при сохранении высоко показателя октанового числа.