

Ивановский государственный химико-технологический университет

# IX ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

«Актуальные проблемы теории и практики  
гетерогенных катализаторов и адсорбентов»

## СБОРНИК ТЕЗИСОВ

1–3 июля 2025 года

Иваново – Плес  
2025



Катализаторы и Адсорбенты



Ивановский государственный химико-технологический университет

**IX ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ**  
**«Актуальные проблемы теории и практики**  
**гетерогенных катализаторов и адсорбентов»**

1–3 июля 2025 года

**СБОРНИК ТЕЗИСОВ**

Иваново – Плес  
2025

УДК 536:544.723.2/544.47/544.72  
ББК 24.54 П75

IX Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». 1–3 июля 2025 г. Иваново: Сборник тезисов. – ФГБОУ ВО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново – Плес. 2025. – 466 с.

В сборнике опубликованы тезисы и материалы докладов IX Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов», прошедшей в г. Плес 1–3 июля 2025 г.

*Тезисы опубликованы в авторской редакции.*

Ответственные за выпуск:  
Прозоров Д.А., Румянцев Р.Н.

© ФГБОУ ВО Ивановский государственный  
химико-технологический университет, 2025

# ОРГАНИЗАТОРЫ

Ивановский государственный химико-технологический университет;  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН;  
Отделение химии и наук о материалах РАН;  
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН;  
Ярославский государственный технический университет.

## ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

### Председатель

*Бухтияров В.И.* академик РАН, ИК им. Г.К. Борескова СО РАН  
(г. Новосибирск)

### Сопредседатели

*Егоров М.П.* академик РАН, ИОХ им. Н.Д. Зелинского (г. Москва)

*Гордина Н.Е.* д.т.н., профессор, ИГХТУ (г. Иваново)

*Фомкин А.А.* д.ф.-м.н., ИФХЭ РАН (г. Москва)

### Учёные секретари

*Прозоров Д.А.* д.х.н., ИГХТУ (г. Иваново)

*Румянцев Р.Н.* к.т.н., ИГХТУ (г. Иваново)

### Члены научного комитета

*Dang Tran Tho* к.т.н., директор, Институт технологии энергии  
Ханойского университета науки и технологии  
(Ханой, Вьетнам))

*Le Thi Mai Huong* к.т.н., профессор, Вьетнамский институт атомной энер-  
гии (Ханой, Вьетнам)

*Колосовский А.Л.* к.т.н., генеральный директор, ООО «НПЦ «Акрон  
инжиниринг»

*Косивцов Ю.Ю.* д.т.н., декан, ТвГТУ (г.Тверь)

*Кустов Л.М.* д.х.н., профессор, ИОХ РАН (г. Москва)



<i>Кутищев В.Г.</i>	директор ООО «Щелковский катализаторный завод» (г. Москва)
<i>Михаленко И.И.</i>	д.х.н., профессор, РУДН (г. Москва)
<i>Мухин В.М.</i>	д.т.н., профессор, НПО «Неорганика» (г. Москва)
<i>Разговоров П.Б.</i>	д.т.н., профессор, ЯГТУ (г. Ярославль)
<i>Савостьянов А.П.</i>	д.т.н., профессор, ЮРГПУ(НПИ) (г. Новочеркасск)
<i>Сульман М.Г.</i>	д.х.н., зав. кафедрой, ТвГТУ (г.Тверь)
<i>Тарасов А.В.</i>	к.х.н., директор ООО НПП «Технофильтр» (г. Владимир)
<i>Флид В.Р.</i>	д.х.н., зав.кафедрой, РТУ МИРЭА (ИТХТ им. М.В. Ломоносова) (г. Москва)
<i>Шмидт А.Ф.</i>	д.х.н., ректор, ИГУ (г. Иркутск)

#### **Члены программного комитета**

<i>Алехина М.Б.</i>	д.х.н., профессор, РХТУ им. Д.И. Менделеева (г. Москва)
<i>Афинеевский А.В.</i>	к.х.н., ИГХТУ (г. Иваново)
<i>Гаврилова Н.Н.</i>	д.х.н., профессор, РХТУ им. Д.И. Менделеева (г. Москва)
<i>Глотов А.П.</i>	к.х.н., РГУ нефти и газа (НИИ) имени И.М. Губкина (г. Москва)
<i>Гордеева Л.Г.</i>	д.х.н., ИК им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск)
<i>Исупова Л.А.</i>	д.х.н., ИК им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск)
<i>Конюхов В.Ю.</i>	д.х.н., Национальный ядерный исследовательский университет (МИФИ) (г. Москва)
<i>Мордкович В.З.</i>	д.х.н., ФГУ ТИСНУМ (г. Троицк)
<i>Усачева Т.Р.</i>	д.х.н., зав. кафедрой, ИГХТУ (г. Иваново)

#### **Члены локального организационного комитета**

<i>Надтока Т.Е.</i>	ИГХТУ (г. Иваново)
<i>Никитин К.А.</i>	к.т.н., ИГХТУ(г. Иваново)
<i>Осадчая Т.Ю.</i>	к.х.н., ИГХТУ (г. Иваново)
<i>Севергина Е.С.</i>	ИГХТУ (г. Иваново)
<i>Смирнов Д.В.</i>	к.т.н., ИГХТУ (г. Иваново)
<i>Смирнов Е.П.</i>	ИГХТУ (г. Иваново)

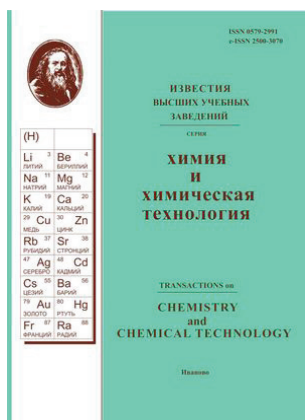
## Информационные партнеры

Научно-исследовательская лаборатория синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья ФГБОУ ВО «ИГХТУ»



Катализаторы и Адсорбенты

Известия высших  
учебных заведений.  
Серия «Химия и химическая технология»



Российский химический журнал  
(Журнал российского химического  
общества им. Д.И. Менделеева)



Современные наукоёмкие технологии



Журнал физической химии



## Грантовая поддержка

росмолодѣжь  
гранты

Федеральное агентство по делам молодежи (Росмолодѣжь)

## Спонсоры



ООО «ТопТех»



НКЦ «ЛАБТЕСТ»



ООО «Научно-производственная фирма  
«Мета-хром»



United Catalyst Technologies



АО «Самарский завод катализаторов»



ООО Научно-производственное  
предприятие «Технофильтр»



ООО «Щелковский катализаторный завод»



Научно-производственный холдинг NTS

# ВСЕГДА РЯДОМ. ВСЕГДА НАДЕЖНО.



## ИНЖИНИРИНГ

- Установки производства водорода (крупнотоннажные и малотоннажные)
- Агрегаты производства аммиака и метанола
- Установки регенерации серной кислоты и утилизации сероводорода
- Установки гидроочистки бензина, керосина, дизеля
- Установки каталитического окисления



## ПОСТАВКИ КАТАЛИЗАТОРОВ И ОБОРУДОВАНИЯ

- Поставки катализаторов из дружественных стран
- Обслуживание каталитических систем (загрузка, выгрузка, мониторинг)
- Прогнозирование длительности жизненного цикла катализаторов



## СЕРВИС

- Поиск и устранение неисправностей
- Выявление причин и рекомендации по устранению проблем в ходе эксплуатации
- Рекомендации по оптимизации работы
- Проработка вариантов реконструкции и модернизации установок
- Реинжиниринг оборудования и поставка запасных частей

# 55

сотрудников  
с опытом работы  
в международных  
компаниях

# 35+

инжиниринговых  
проектов  
в работе

# 12+

установок  
на обслуживании

109147, г. Москва, ул. Таганская, 17–23, 8-й этаж.  
БЦ «Мосэнка Парк Тауэрс».

Тел.: +7 (495) 187-27-20.  
E-mail: [info@top-tech.pro](mailto:info@top-tech.pro), [www.top-tech.pro](http://www.top-tech.pro)





## МНОГОКАНАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ОЦЕНКИ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ ФЛЮИД-КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА (FCC) В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ СОГЛАСНО ASTM D7964/D7964M-19 (ACE)

### Области применения:

- Определение активности катализатора крекинга по степени конверсии сырья при различных соотношениях катализатор/сырье.
- Определение селективности катализаторов крекинга по составу продуктов крекинга, расчет газового и коксового факторов при различных соотношениях катализатор/сырье.
- Оценка пригодности для переработки различных типов сырья.
- Исследования кинетических параметров процесса крекинга и построение математической модели.



## ПРИБОРЫ ДЛЯ ИСПЫТАНИЯ НА ТРЕНИЕ И ИСТИРАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ "ПТИ-1" И "ПТИ-2"

Приборы для испытания катализаторов на трение и истирание "ПТИ-1" и "ПТИ-2" позволяют определить сопротивляемость гранулированных катализаторов и адсорбентов на трение и истирание по стандартам SPENCE, ASTM D4058 и ГОСТ 16188-70.

### Преимущества приборов ПТИ-1 и ПТИ-2

- Плавный разгон и торможение насадки;
- Гибкость установки параметров испытаний;
- Контроллер с дисплеем. Интуитивно понятный интерфейс;
- 3 фиксируемых положения насадки;
- Низкое потребление (до 18 Вт) и малый вес (12,5 кг).



## ПИЛОТНАЯ УСТАНОВКА ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ

### Области применения:

Пилотные установки, моделирующие процесс замедленного коксования предназначены для проведения масштабирования технологий коксования тяжёлых нефтяных остатков и вторичных газойлевых фракций с целью изучения влияния параметров технологического режима на материальный баланс и качество получаемых продуктов, а также наработки представительных проб кокса для последующего их анализа.



## УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ГАЗОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И РЕАЛИЗАЦИИ GTL ТЕХНОЛОГИЙ ПО ФИШЕРУ-ТРОПШУ

Установка представляет собой пяти-реакторный комплекс и предназначена для испытания каталитических свойств промышленных гетерогенных катализаторов технологии газожидкостной конверсии в процессе Фишера - Тропша.



Остальные установки представлены на сайте: [www.meta-chrom.ru](http://www.meta-chrom.ru)

**Изготавливаем оборудование по техническому заданию заказчика.**



424028, Россия, Республика Марий Эл, г. Йошкар-Ола, ул. Баумана, 100  
E-mail: [m\\_chrom@mari-el.ru](mailto:m_chrom@mari-el.ru), [meta-ola@yandex.ru](mailto:meta-ola@yandex.ru), [metachrom.1995@gmail.com](mailto:metachrom.1995@gmail.com)  
Тел./WhatsApp: +7 (927) 872-23-32

[www.meta-chrom.ru](http://www.meta-chrom.ru)



## АДСОРБЦИОННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

для исследования микро- и мезопористых материалов, в т.ч. цеолитов.

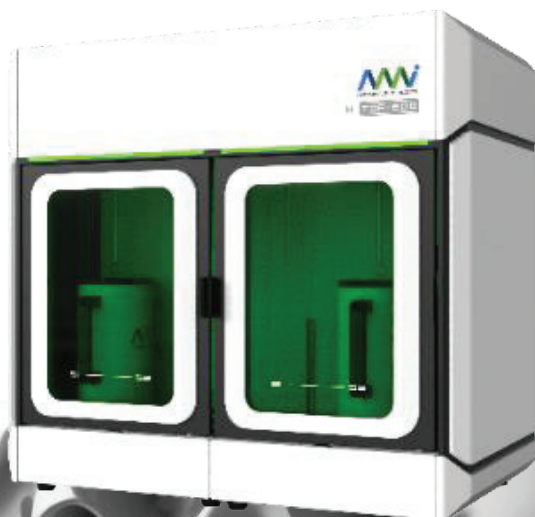
- Анализаторы удельной поверхности и пористости;
- Анализаторы газовой сорбции под высоким давлением;
- Анализаторы сорбционной емкости и кривых прорыва.



## ХЕМОСОРБЦИОННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

для исследования катализаторов: ТПО/ТПВ/ТПД реакции, импульсное титрование, in-situ определение ИК-спектров десорбции на кислотных/основных центрах.

- Анализаторы динамической хемосорбции;
- Лабораторные микрореакторы.



## СКАНИРУЮЩИЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ МИКРОСКОПЫ

для рутинных исследований наноматериалов.



**ПРОВЕДЕНИЕ ДЕМОНСТРАЦИОННЫХ АНАЛИЗОВ ВАШИХ ОБРАЗЦОВ В НАШЕЙ ЛАБОРАТОРИИ!**

ПОСТАВКА  
ОБОРУДОВАНИЕ

ПОДБОР  
КОМПЛЕКТУЮЩИХ

МЕТОДИЧЕСКАЯ  
ПОДДЕРЖКА

ТЕХНИЧЕСКОЕ  
ОБСУЖИВАНИЕ



## **United Catalyst Technologies (UCT, ПК «ЮСТ»)**

**Отечественный производитель катализаторов и адсорбентов для предприятий нефтегазохимической отрасли.**

---

**Лидер отечественного рынка по количеству внедрённых в промышленность каталитических систем.**

---

Компания располагает современными НТЦ и инженеринговым центром, а также производственной площадкой (Нижнекамск).

На данный момент компания осуществила более 150 поставок различных катализаторов на промышленные предприятия.

UCT активно развивает сотрудничество с образовательными и научными центрами по всей России, а также инвестирует в перспективные разработки для достижения отечественного технологического суверенитета.

↪ **2018 год:** основание компании и начало деятельности по инженерингу и разработке каталитических систем для промышленных процессов.

↪ **2021 год:** произведена и поставлена первая партия катализаторов на действующие нефтехимические предприятия.

↪ **2025 год:** начало строительства нового подразделения компании в Нижегородской области – «Приволжского завода катализаторов».



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО

**"САМАРСКИЙ ЗАВОД КАТАЛИЗАТОРОВ"**

**ПРОИЗВОДИМ КАТАЛИЗАТОР УСПЕХА!**

**НАДЕЖНО. КАЧЕСТВЕННО. ЭКОЛОГИЧНО.**

**25 ЛЕТ ВНОСИМ СВОЙ ВКЛАД В УСТОЙЧИВОЕ  
РАЗВИТИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ!**

**Контактная информация:**

**E-mail: [zaoszk@mail.ru](mailto:zaoszk@mail.ru)**

**+7(846)225-88-87,**

**+7(846)708-78-08**



**ФГБОУ ВО «Ивановский государственный  
химико-технологический университет»**

**НИЛ СИНТЕЗА, ИССЛЕДОВАНИЙ И ИСПЫТАНИЯ  
КАТАЛИТИЧЕСКИХ И АДсорбЦИОННЫХ СИСТЕМ  
ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО  
СЫРЬЯ**



**К**атализаторы и **А**дсорбенты

**Опытный коллектив**

6 докторов наук

8 кандидатов наук

9 инженеров, младших научных сотрудников

**Полный спектр работ в области катализаторов и адсорбентов**

- Полный спектр исследований состава, физико-химических и структурно-механических свойств катализаторов
- Испытания активности и селективности катализаторов в условиях приближенных к промышленным
- Определение активной поверхности катализаторов
- Разработка методик испытания катализаторов и прогнозирования сроков службы
- Мониторинг работы катализаторов
- Выявление причин дезактивации катализаторов
- Собственные разработки в области технологий создания катализаторов и адсорбентов для крупнотоннажных процессов

**Полностью укомплектованные современные лаборатории**

Газовые хроматографы

Хромато-масс-спектрометры

Каталитические комплексы высокого давления

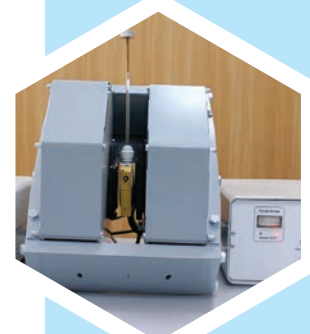
Рентгеновские дифрактометры

Хемосорбионные анализаторы

Спектрофотометры и ИК-Фурье спектрометры

Приборы термического анализа

Микроскопы, в том числе с приставками энергодисперсионного анализа состава



**Работа по проектам, грантам, договорам с предприятиями  
Сотрудничество с потребителями и производителями  
катализаторов и адсорбентов**

153000, г. Иваново, Шереметевский проспект 7, комн. 253, тел.: +7(4932)93-97-32

**Румянцев Руслан Николаевич** [rrn@isuct.ru](mailto:rrn@isuct.ru)

**Прозоров Дмитрий Алексеевич** [prozorovda@mail.ru](mailto:prozorovda@mail.ru)

# АДСОРБЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ОБЕДНЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ ПРИРОДНОГО ГАЗА НА МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ

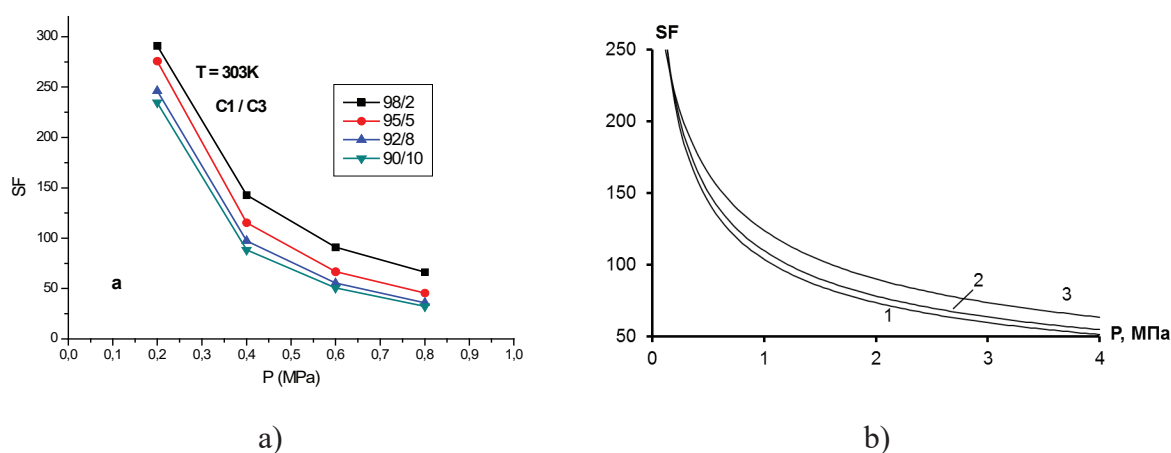
**Фомкин А.А.**

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
119071 Москва, Ленинский проспект, 31. стр. 4.*

*E-mail: fomkinaa@mail.ru*

Выработка энергии в современных условиях существенно зависит от количества и качества потребляемого природного газа. В условиях увеличивающегося спроса на энергоресурсы и ужесточения экологических норм, особую значимость приобретают технологии переработки и разделения углеводородных газов. Природный газ, кроме метана, содержит также небольшие количества этана, пропана, бутана и углеводородов  $C_{5+}$  [1]. Эти компоненты используются, также в виде энергетических сжиженных углеводородных газов (СУГ), а также находят применение в газохимической промышленности для получения широко востребованных полимеров и углеводородов. Кроме того, использование очищенного природного газа позволяет понизить содержание углекислого газа в отходящих газах энергетических установок и таким образом уменьшить «углеродный след». В связи с этим актуальными являются задачи очистка природного газа, выделение и разделение углеводородов  $C_{2+}$ . Для решения этой проблемы может быть использован адсорбционный метод, обладающий рядом преимуществ по сравнению с криогенным [2] и мембранным методами [3]. В нем сочетаются пониженные энергозатраты, высокая селективность, безопасность, вариантность осуществления процесса очистки. Адсорбционные технологии наиболее эффективны при малых содержаниях примесных легких газов, вследствие высокой селективности адсорбции, особенно на активных углях. Теоретические подходы к решению такого рода проблем основаны на феноменологических подходах термодинамики смесей или сводятся к ним. Наиболее широко используется подход IAST, основанный на методе Майерса и Праусница [4]. Коэффициент разделения для бинарной смеси записывают в виде [5]  $SF = (x_1/y_1)/(x_2/y_2)$ , где  $y_1$  и  $y_2$  – соответственно мольные доли лучше и хуже адсорбирующегося компонента в равновесной (газовой) фазе;  $x_1$  и  $x_2$  – мольные доли этих компонентов в адсорбате.

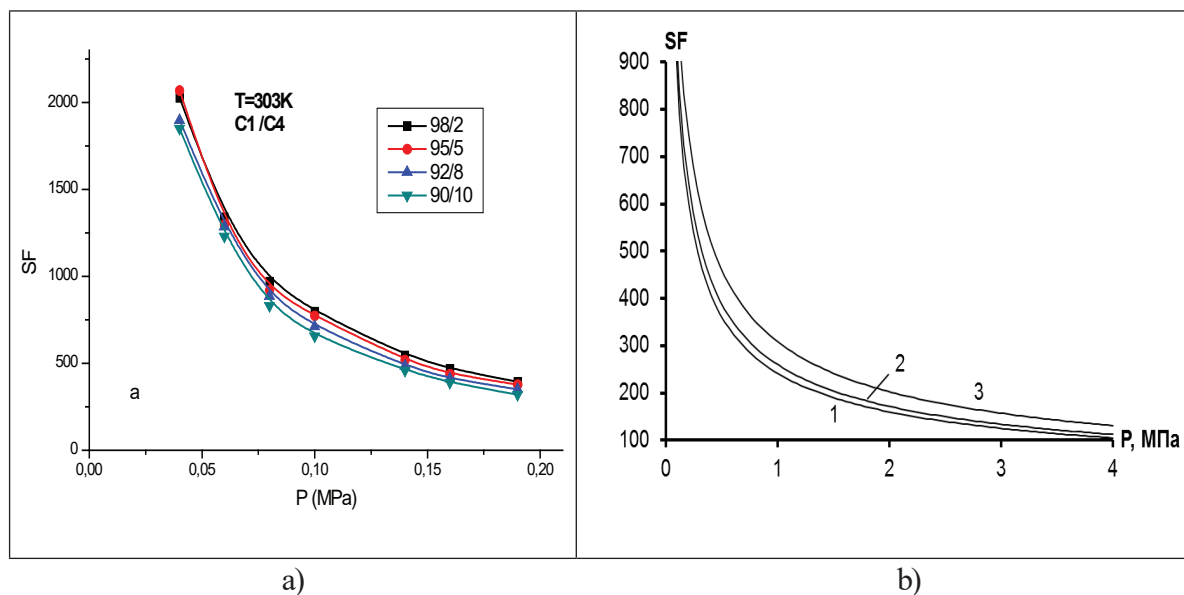
В общем случае адсорбционная активность и селективность адсорбента зависят от удельного объема микропор  $W_0$ , характеристической энергии адсорбции  $E_0$ , удельной поверхности по БЭТ  $S_{\text{БЭТ}}$ , а также от  $p, T$  – параметров процесса разделения [5]. В данной работе использовали углеродные микропористые адсорбенты, существенно различающиеся по своим структурно-энергетическим характеристикам: АСW ( $W_0 = 1.44$  см<sup>3</sup>/г;  $E_0 = 16$  кДж/моль (по бензолу);  $S_{\text{БЭТ}} = 2520$  м<sup>2</sup>/г) и КАУСОРБ-ВА ( $W_0 = 0.68$  см<sup>3</sup>/г;  $E_0 = 18.01$  кДж/моль;  $S_{\text{БЭТ}} = 1640$ , м<sup>2</sup>/г). Для расчета коэффициентов разделения использовали индивидуальные изотермы адсорбции, полученные экспериментально на вышеуказанных адсорбентах. На рисунках 1а,б представлены результаты расчетов зависимости коэффициентов разделения  $SF$  смесей «метан-этан» от давления и температуры на активных углях АСW и КАУСОРБ-ВА.



**Рис. 1.** а) Зависимость коэффициента разделения  $SF$  пропана в системе ( $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8$ ) на адсорбенте АСW от давления при температуре 303 К; б) Зависимость коэффициента разделения  $SF$  пропана в системе ( $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8$ , 80/20 мол%) на адсорбенте КАУСОРБ-ВА от давления при температурах, К: 1 – 288; 2 – 303; 3 – 353

Аналогичные зависимости представлены для коэффициентов разделения  $SF$  смесей «метан-н-бутан» от давления и температуры на активных углях АСW и КАУСОРБ-ВА на рис. 2а,б.

Из анализа полученных данных по разделению газовых смесей ( $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8$ , 80/20 мол%) и ( $\text{CH}_4/\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ , 85/15 мол%) на адсорбентах АСW и КАУСОРБ-ВА (рис. 1,2) следует, что коэффициент разделения  $SF$  резко падает с ростом давления и слабо зависит от температуры. При одинаковых давлениях коэффициент разделения  $SF$  пропана и н-бутана выше у адсорбента КАУСОРБ-ВА, по сравнению с адсорбентом АСW, вероятно из-за более высокой характеристической энергии адсорбции  $E_0$ . Высокий удельный объем микропор  $W_0$  и удельная поверхность адсорбента  $S_{\text{БЭТ}}$ , м<sup>2</sup>/г при малых концентрациях примесных газов мало влияют на коэффициент разделения.



**Рис. 2.** а) Зависимость коэффициента разделения  $SF$  н-бутана в системе « $CH_4/n-C_4H_{10}$ » на адсорбенте ASW от давления при температуре 303K; б) Зависимость коэффициента разделения  $SF$  н-бутана в системе ( $CH_4/n-C_4H_{10}$ , 85/15 мол%) на адсорбенте КАУСОРБ-ВА от давления при температурах, К: 1-288; 2-303; 3-353.

При выборе  $p, T$ -параметров процесса необходимо учитывать также зависимость коэффициента разделения  $SF$  от давления и температуры

*Финансирование. Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Минобрнауки РФ, тема № 122012200583-5 «Физикохимия межфазных границ» и планом Научного совета РАН по физической химии, тема № 25-03-460 – 01.*

## Литература

- [1] Соколова В.А., Бестужев М.А., Тихомолова Т.В. Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением. М.: Недра, 1972.
- [2] Архаров А.М., Марфенина И.В., Микулин Е.И. Криогенные системы. М.: Машиностроение. 1996.
- [3] Хванг С.Т., Каммермаейер К. Мембранные процессы разделения М.: Химия. 1981.
- [4] Myers A.L., Prausnitz J.M. // A. J. Ch. E. Journal. 1965. V. 11. P.121.
- [5] Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники, М.: Химия, 1976

# **СИНТЕЗ АЦЕТИЛЕНДИОЛОВ НА ОСНОВЕ 1-ФЕНИЛПРОПИН-2-ОЛА-1 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $\text{CaO}/\text{NH}_3/\text{Et}_2\text{O}$**

**Абдурахманова С.С.<sup>1</sup>, Зиядуллаев О.Э.<sup>2</sup>**

*<sup>1</sup>Национальный университет Узбекистана имени М.Улугбека государственный, химический факультет, Ташкент, Узбекистан*

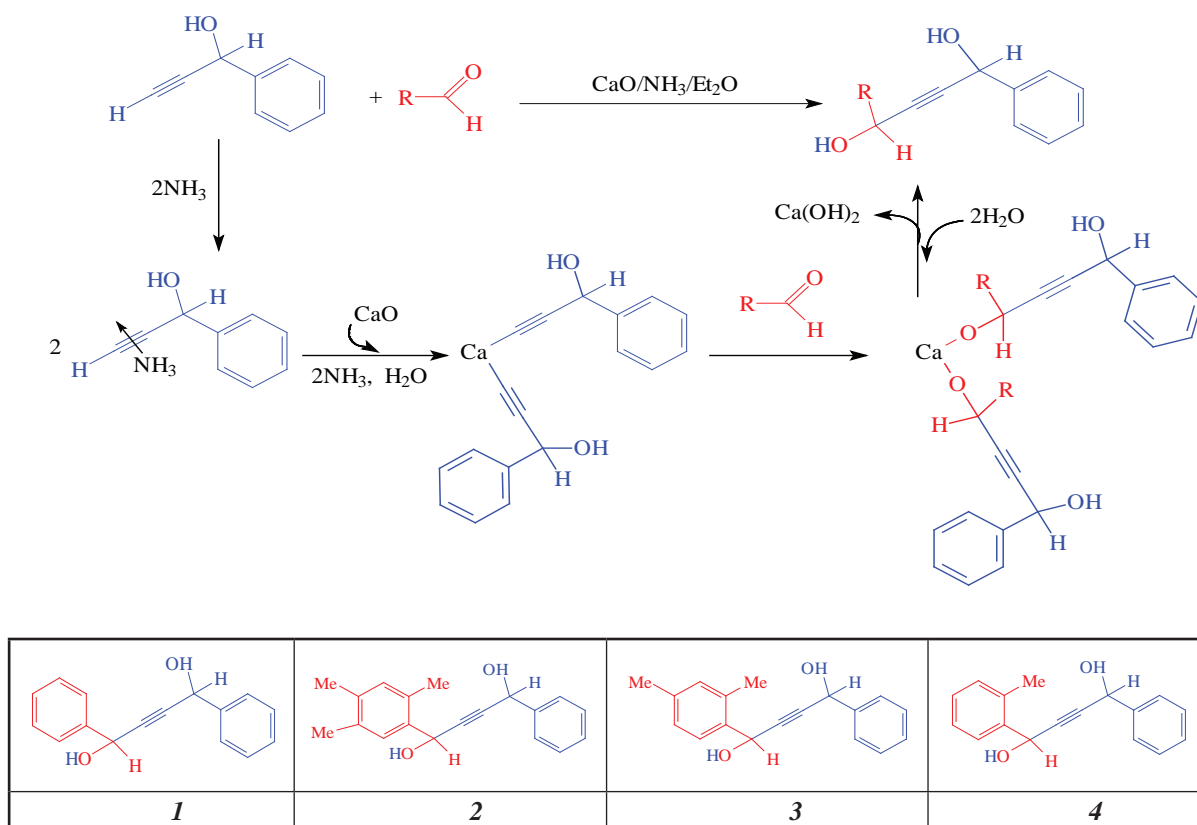
*<sup>2</sup>Академия МЧС, Ташкент, Узбекистан*

*E-mail: saidaoilgas@mail.ru*

В настоящее время проводятся научные исследования по синтезу ацетилендиолов с алифатическими, ароматическими и гетероциклическими заместителями, содержащими в своих молекулах активные центры, определению их структуры с использованием современных методов, изучению химических свойств полученных соединений, получению на основе синтезированных ацетилендиолов биоцидов, ионообменников и ингибиторов с уникальными свойствами [1-2].

В данной работе впервые были синтезированы соответствующие ацетилендиолы – 1,4-дифенилбутин-2-диол-1,4 (1), 1-фенил-4-(2,4,5-триметилфенил)бутин-2-диол-1,4 (2), 1-(2,4-диметилфенил)-4-фенилбутин-2-диол-1,4 (3), 1-фенил-4-о-толилбутин-2-диол-1,4 (4) – путем взаимодействия терминального ацетиленового спирта 1-фенилпропин-2-ола-1 с некоторыми ароматическими альдегидами, включая бензальдегид, 2,4,5-триметилбензальдегид, 2,4-диметилбензальдегид и 2-метилбензальдегид в сложной каталитической системе  $\text{CaO}/\text{NH}_3/\text{Et}_2\text{O}$ . Предложены следующие схемы реакций и структурные формулы синтезированных ацетилендиолов.

Механизм реакции. При синтезе ацетилендиолов аммиак сначала взаимодействует с тройной связью 1-фенилпропин-2-ола-1 с образованием промежуточного соединения. В результате этого увеличивается подвижность атома водорода в тройной связи в молекуле ацетиленового спирта, что создает благоприятные условия для атомов металла легко замещать водород и соединяться. На следующем этапе реакции подвижный атом водорода в тройной связи молекулы промежуточного соединения связывается с металлическим кальцием, образуя кальциевую соль 1-фенилпропин-2-ола-1 – стабильный, сильный нуклеофильный реагент. На следующем этапе реакции кальциевая соль ацетиленового спирта реагирует с альдегидами с образованием алкоголята кальция ацетилендиола, который обладает очень



высокой каталитической активностью и легко гидролизуется. Алкоголят кальция ацетилендиола подвергается гидролизу в растворе аммиака, давая в соответствующей реакции ацетилендиола и гидроксид кальция [3-4].

Проанализировано влияние природы и количества катализатора, температуры и продолжительности реакции на выход ацетилендиолов и селективность процесса, которые являлись объектом исследования. Для определения хода реакции изучались такие факторы, как количество, природа, свойства и структура реагентов и субстратов.

Было обнаружено, что при синтезе ацетилендиолов в выбранной сложной каталитической системе  $\text{CaO}/\text{NH}_3/\text{Et}_2\text{O}$  молекулярная масса субстрата, его структура и природа радикалов также влияют на выход продукта. Ароматическое кольцо в молекуле альдегида является донором электронов для группы  $>\text{C}=\text{O}$ . Проявляемый им положительный мезомерный эффект (+M) затрудняет присоединение реагента (ацетиленового спирта) к карбонильной группе и продолжение процесса [5-6].

Было установлено, что природа ароматических кольцевых радикалов, присоединенных к группе  $>\text{C}=\text{O}$ , и свойства их пространственного взаимодействия приводят к реакции альдегидов с ацетиленовыми спиртами в следующем порядке: 2,4,5-триметилбензальдегид < 2,4-диметилбензальдегид < 2-метилбензальдегид < бензальдегид.



Структура синтезированных ацетилендиолов была определена методами современной спектроскопии (ИК,  $^1\text{H}$ -ЯМР,  $^{13}\text{C}$ -ЯМР, масс-спектрометрия), чистота подтверждена с помощью хроматографии (ВЭЖХ, ЖХ).

Подводя итог, можно сказать, что конечный ацетиленовый спирт 1-фенилпропин-2-ол-1 был синтезирован из ацетилендиолов с использованием сложной каталитической системы  $\text{CaO}/\text{NH}_3/\text{Et}_2\text{O}$  с выходом выбранных ароматических альдегидов 75-63 %.

### Литература

- [1] *Vladimir V. Voronin, Maria S. Ledovskaya, Alexander S. Bogachenkov, Konstantin S. Rodygin and Valentine P. Ananikov* Acetylene in Organic Synthesis: Recent Progress and New Uses// *Molecules*. 2018. Vol. 23.P. 244-252.
- [2] *E.Yu. Shmidt, I.A. Bidusenko, N.I. Protsuk, A.I. Mikhaleva, B.A. Trofimov* Improved Synthesis of Tertiary Propargyl Alcohols by the Favorski Reaction of Alkyl Aryl (Hetaryl) Ketones with Acetylene// *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2013. № 49/1. P. 8-11.
- [3] *Benjamin M. Partridge, Latitia Chausset-Boissarie, Matthew Burns, Alexander P. Pulis, Varinder K. Aggarwa* Enantioselective Synthesis and Cross-Coupling of Tertiary Propargylic Boronic Esters Using Lithiation-Borylation of Propargylic Carbamates // *Angewandte Chemie International Edition*. 2012. Vol. 51. P. 11795-11799.
- [4] *Fiona Kirby, Anne-Eva Nieuwelink, Bonny Kuipers, Anton Kaiser, Pieter Bruijninx, Bert Weckhuysen* CaO as Drop-In Colloidal Catalysts for the Synthesis of Higher Polyglycerols // *Chemical European Journal*. 2015. Vol. 21. P. 5101-5109.
- [5] *Sarvinov I. Tirkasheva, Odiljon E. Ziyadullaev, Vasiliy M. Muzalevskiy, Askar B. Parmanov* 8,13-Dimethylcosa-9,11-diyne-8,13-diol // *Molbank MDPI*. 2022. Vol. P. 1484-1489.
- [6] *Sarvinov I. Tirkasheva, Odiljon Ziyadullaev, Abduvahob Ikramov, Forxod Buriev* 1- The synthesis of acetylene diols based on enantioselective alkynylation of ethynylcyclohexanol with certain ketones using tetrabutylammonium hydroxide. // *Chemical and chemical technology*, 2022. № 3, 46-54 b

## **ВЛИЯНИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ П-ИЗОПРОПИЛТОЛУОЛА И СТАБИЛЬНОСТЬ РАБОТЫ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА ZSM-5 В ИЗОПРОПИЛИРОВАНИИ ТОЛУОЛА**

**Гахраманов Т.О., Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф.**

*Бакинский Государственный Университет, Азербайджан, Баку*

*E-mail: n\_akhmed@mail.ru*

Продукты алкилирования толуола изопропанолом, м- и п-изопропанолом (ИПТ) широко используется для получения изо- и терефталевых кислот, крезолов, пестицидов фунгицидов и других важных продуктов органического синтеза. Однако в настоящее время нет совершенной технологии получения ИПТ. Применяемые гомогенные катализаторы типа Фриделя-Крафтса не обеспечивают высокий выход п-изомера, токсичны, не стабильны, а также процесс сопровождается образованием огромного количества кислых сточных отходов.

В связи с этим целью настоящей работы явилось изучение влияния металлических и неметаллических модификаторов на селективность и стабильность работы катализаторов на основе цеолита типа ZSM-5 в процессе изопропилирования толуола.

Катализаторы, модифицированные редкоземельными металлами (La, Ho, Yb) и фосфором получали методом пропитки цеолита HZSM-5 водными растворами нитратов РЗМ и дигидрофосфата аммония. Опыты проводили в проточной установке в интервале температур 300-350 °С, мольном соотношении  $C_7H_8/\text{спирт}=2:1$  при объёмной скорости подачи сырья 1,0 ч<sup>-1</sup>.

На цеолите HZSM-5 алкилирование протекает неселективно. В присутствии HZSM-5 протекают побочные реакции: диспропорционирование и трансалкилирование толуола и образующихся ароматических углеводородов  $C_{7+}$  и крекинг изопропанола с образованием алифатических углеводородов с высоким содержанием непредельных углеводородов. Образующиеся непредельные углеводороды подвергаются олигомеризации и полимеризации, которые приводят к образованию кокса на поверхности цеолита и снижению его активности. На HZSM-5 селективность по п-ИПТ состав-



ляет 34,3-40,1 %. Введение в состав HZSM-5 3,0 мас.% PЗМ способствует возрастанию селективности алкилирования и селективности по п-ИПТ. Наибольшая селективность по п-ИПТ до (64,5-68,8 %) достигается на катализаторах, модифицированных лантаном и гольмием. Дополнительное модифицирование катализаторов 3 % PЗМ-HZSM-5 фосфором в количестве 2,0 мас.% выявило, что двухкомпонентное модифицирование за счет снижения концентрации сильных кислотных центров и переноса водорода повышает стабильность работы катализатора до 15 ч.

## **АКТИВНОСТЬ ПРОТОНИРОВНЫХ GFC КАТАЛИЗАТОРОВ В МОДИФИЦИРОВАННОМ CO<sub>2</sub> – СИНТЕЗЕ ФИШЕРА-ТРОПША**

**Аксёнова Е.С., Шешко Т.Ф., Крючкова Т.А., Чередниченко А.Г.**

*Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, Москва, Россия, E-mail: 1032216587@pfur.ru*

Одним из перспективных направлений исследования перовскитных катализаторов является их модификация, в частности, протонирование. Введение ионов водорода в структуру катализатора может существенно изменить его поверхностные и электронные свойства, повысив активность, селективность и устойчивость в каталитических процессах. Особенно актуальным это направление становится в контексте необходимости переработки углекислого газа (CO<sub>2</sub>), избыточное накопление которого в атмосфере связано с глобальными экологическими проблемами. Эффективная конверсия CO<sub>2</sub> в ценные химические продукты, в частности в лёгкие олефины (этилен и пропилен) представляет собой один из основных путей решения этих проблем. На этом фоне разработка новых катализаторов, обладающих высокой активностью и стабильностью в процессах гидрирования CO<sub>2</sub>, приобретает особую важность. Протонированные формы перовскитоподобных оксидов обладают изменёнными структурно-электронными свойствами, обеспечивающими повышение реакционной способности молекул CO<sub>2</sub> и водорода, способствующими росту селективности и эффективности процессов получения лёгких олефинов в рамках устойчивых технологий переработки углекислого газа [1-3].

Катализаторы на основе перовскитов GdFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0; 0,5; 1) были синтезированы с применением золь-гель технологии. Протонирование осуществлялось водным раствором HCL (1M) при комнатной температуре

в течение 24 часов. Для анализа структуры и морфологии использовались рентгеноструктурный анализ и ИК-спектроскопия. Для определения степени окисления Fe и Co был применён метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Также была оценена кислородная нестехиометрия путем йодометрического титрования и исследованы кислотно-основные свойства поверхности перовскита методом Гаммета.

Эффективность перовскитных катализаторов  $\text{GdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,5; 1$ ) и их протонированных форм оценена в процессе превращения диоксида углерода в легкие олефины с использованием модифицированного синтеза Фишера-Тропша. Тестирование каталитической активности проводили в проточном режиме при подаче реакционной смеси ( $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:2$ ) со скоростью 1.5 л/ч в диапазоне температур 523-708 К. Анализ реакционной смеси проводился хроматографическим методом.

Установлено, что полученные образцы являются однофазовыми и имеют орторомбическую структуру с пространственной группой  $\text{Pnma}$ . Все синтезированные сложные оксиды относятся к анион-дефицитным перовскитам ( $0,1 \leq \sigma \leq 1$ ). Структурные вакансии формируют упорядоченные анион-дефицитные слои, чередующиеся с перовскитными слоями  $\text{ABO}_3$ .

Продуктами реакции гидрирования диоксида углерода являлись углеводороды  $\text{C}_1 - \text{C}_5$ , а варьирование состава катализаторов приводило к изменению количественного соотношения продуктов реакции. Для всех образцов гидрирование  $\text{CO}_2$  протекало в две стадии: реакция обратной реакции сдвига водяного пара с образованием CO, за которой следовало гидрирование CO с получением олефинов и парафинов. Конверсия диоксида углерода на исходных образцах мало зависела от состава катализаторов, в то время как для протонированных форм увеличивалась на 5-10 %. Сравнение количественных соотношений углеводородов при температуре 723 К показало, что в случае  $\text{GdFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  происходит активация поверхности и изменение количественных отношений парафины (в основном метан) – олефины в пользу последних, а также линейка продуктов реакции расширяется. В присутствии протонированных форм образцов скорость образования метана снижалась, а скорости образования целевых ненасыщенных углеводородов возрастали. То есть соотношение предельных и непредельных углеводородов в продуктах гидрирования определяется количеством атомарного водорода, способного мигрировать от одного активного центра поверхности к другому, так и структурой этих центров [4], что хорошо согласуется с полученными экспериментальными данными. Проведенное исследование показывает, что протонирование Fe/Co-содержащих перовскитоподобных сложных оксидов может быть использовано для повышения эффективности катализаторов синтеза легких олефинов в реакциях гидрирования оксидов углерода.

## Литература

- [1] J. Zhang, S. Lu, X. Su, S. Fan, Q. Ma, T. Zhao, J. CO<sub>2</sub> Util. 2015, 12, 95–100. 1.
- [2] Peña M. A., Fierro J. L. G. //Chemical reviews. – 2001. – Т. 101. – №. 7. – С. 1981-2018.
- [3] Cao, X., Yan, X., Ke, L., Zhao, K., & Yan, N. //ACS Applied Materials & Interfaces. – 2021. – Т. 13. – №. 18. – С. 22009-22016.
- [4] T.F. Sheshko, E.B. Markova, A.A. Sharaeva, et al., Pet. Chem., 2019, 59, 1307–1313.

# КРЕМНЕЗЕМЫ С ОРГАНОСИЛСЕСКВИОКСАНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ КАК АДсорбЕНТЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ АРГОНО-КИСЛОРОДНОЙ СМЕСИ

**Алехина М.Б.<sup>1\*</sup>, Иванов А.Г.<sup>2</sup>, Волков В.Л.<sup>1</sup>, Бородин С.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева), РФ, Москва

<sup>2</sup>ГНЦ РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» (ГНИИХТЭ-ОС), РФ, Москва

\*E-mail: mbalekhina@yandex.ru

Полиорганосилоксаны являются одними из перспективных материалов для адсорбционного выделения компонентов газовых смесей, поскольку они могут быть структурно регулируемы к целевому адсорбату посредством внедрения тех или иных функциональных групп.

Методом гидrolитической поликонденсации (ГПК) алкоксисиланов в водно-спиртовой среде в присутствии аммиака получены образцы трех типов кремнеземов, описываемые следующей общей формулой –  $\{[\text{SiO}_2]_x[\text{RSiO}_{3/2}]_y[\text{O}_{1/2}\text{H}]_z\}_n$ . При  $y=0$  был получен чистый кремнезем следующего состава  $\{[\text{SiO}_2]_x[\text{O}_{1/2}\text{H}]_k\}_m$  (тип 1); при  $x=0$  и  $R=\text{Me}$  был выделен полиметилсилсескквиоксан  $\{[\text{MeSiO}_{3/2}]_y[\text{O}_{1/2}\text{H}]_g\}_p$  (тип 2), а при  $x=3$ ,  $y=1$  и различных R –  $\{[\text{SiO}_2]_3[(\text{RSiO}_{3/2})[\text{O}_{1/2}\text{H}]_q]_n\}$  (тип 3). В качестве прекурсоров были использованы этилсиликаты: тетраэтоксисилан и его гомологи (гексаэтоксидисилоксан, октаэтокситрисилоксан, декаэтокситетрасилоксан); и один из органо-триалкоксисиланов  $[\text{RSi}(\text{OR}^1)_3]$ , в составе которых были функциональные группы с разными свойствами и характеристиками.

Условия синтеза образцов включали смешение исходных реагентов (этилсиликат, органотриалкоксисилан, аммиачная вода), разогрев, выпаривание и сушку полученного материала. По данным лазерного анализатора размер частиц полученных материалов был в диапазоне 1,5–6 мкм.

Были исследованы адсорбционные свойства образцов по макрокомпонентам воздуха (азоту, кислороду и аргону) с целью выбрать адсорбент, селективный к аргону, для процессов разделения воздуха методом короткоциклового адсорбции (КЦА).

Образцы кремнеземов были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, синхронного термического анализа, низкотемпературной адсорбции азота, определения адсорбционных свойств по парам воды, бензола, азота, кислорода и аргона при комнатной температуре.

Как показали результаты исследований, полученные структуры представляли собой аморфный кремнезем.

При сопоставлении ТГ кривых гидрофильного образца кремнезема и образцов, содержащих органические радикалы, был сделан вывод, что введение органических радикалов в структуру кремнезема приводило к существенному снижению количества адсорбированной воды. Из результатов синхронного термического анализа также следует, что все исследованные образцы термически устойчивы вплоть до 250 °С. Разложение органических фрагментов материалов начинается при нагревании до температуры выше 300 °С.

Изотермы адсорбции азота на полученных образцах полиорганосилов, синтезированных с использованием различных прекурсоров, сильно отличались по величинам адсорбции и по своей конфигурации. Петли гистерезиса на изотермах указывали на различную форму мезопор, присутствующих в образцах. Рассчитанные на основе изотерм текстурные характеристики образцов свидетельствовали о наличии различных пористых структур. Судя по дифференциальным кривым распределения объемов мезопор по их радиусам, все образцы имели довольно узкое распределение мезопор по радиусам.

Определение величин равновесной адсорбции воды при комнатной температуре проводили на предварительно дегидратированных в токе азота образцах адсорбентов при 200 °С. Как показали результаты, ряд полученных образцов можно классифицировать, как гидрофобные (во всем диапазоне изменения относительной влажности эти адсорбенты поглощали следовое количество воды или слабо гидрофильные материалы).

Объем сорбирующих пор по бензолу при 20 °С (по сумме микро- и мезопор) измеряли весовым эксикаторным методом при насыщении \* образца парами бензола при комнатной температуре. Как показали результаты, равновесная емкость по аргону имела слабо выраженную корреляцию с объ-

емом сорбирующих пор по бензолу. Наибольшие значения емкости по аргону и коэффициента разделения смеси аргон-кислород наблюдали для образца, который характеризуется самым высоким значением объема сорбирующих пор по бензолу.

Полученные в работе результаты говорят о том, что для селективной адсорбции аргона из его смеси с кислородом преимущество имел адсорбент с развитой мезопористостью (объем сорбирующих мезопор  $\sim 1 \text{ см}^3/\text{г}$ ) и узким распределением объемов мезопор по размерам.

### **Литература**

- [1] *Лыгин В.И.* Модели «жесткой» и «мягкой» поверхности. Конструирование микроstructures поверхности кремнеземов. //Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. 46. №. 3. С. 12-18.
- [2] *Химия привитых поверхностных соединений* / Под ред. Г. В. Лисичкина. – М.: Физматлит, 2003. 592 с.
- [3] *Иванов А.Г.* Управляемая ацидогидролитическая поликонденсация алкокси(органо)-силанов и силоксанов. Автореф. дисс. канд. хим. наук. М. ГНИИХТЭОС. 2013. 25 с.

## **ГЕОПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ МЕТАКАОЛИНА И КЛИНОПТИЛОЛИТА ДЛЯ АДСОРБЦИИ И ИММОБИЛИЗАЦИИ $\text{Cs}^+$**

**Алексеев А.А., Бразовская Е.Ю., Кузьмина А.В., Голубева О.Ю.**

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Петербургский институт ядерной физики им. И.В. Константинова, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: Andre\_alekseev\_2017@mail.ru*

Проблема утилизации радиоактивных отходов сохраняет актуальность в связи с ростом использования ядерной энергии. Перспективным решением для захоронения радиоактивных отходов является их иммобилизация в матрицах различной химической природы (цемент, керамика, стекло, геополимеры). В последнее время, рассматривается возможность применения для этих целей геополимерных материалов – неорганических алюмосиликатных матриц с аморфной или полукристаллической структурой. Геополимеры демонстрируют высокую термическую и химическую стабиль-

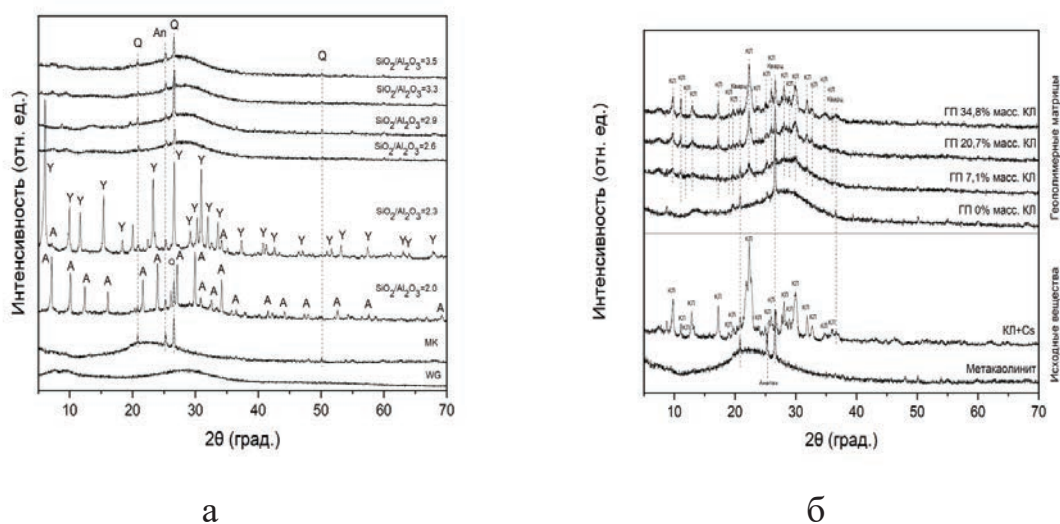


ность по отношению к агрессивным средам. Целью работы являлась разработка геополимерных матриц на основе метакеолинита для иммобилизации сорбентов, насыщенных модельными радионуклидами.

Геополимерные матрицы были получены методом щелочной активации метакеолина марки КР-1. В качестве активатора использовались растворы NaOH и жидкого стекла различных концентраций. Полученная геополимерная паста смешивалась с клиноптилолитом после адсорбции  $\text{Cs}^+$  и отверждалась в течение 5 суток (относительная влажность воздуха 99 % над насыщенным раствором  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  при 25 °C), после отверждения образцы высушивались при 60°C в течение двух суток.

На рисунке 1а приведены рентгеновские дифрактограммы геополимерных материалов на основе метакеолина, полученных при заданных значениях  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Из полученных данных видно, что в процессе геополимеризации конкурируют процессы перекристаллизации метакеолина (с образованием цеолитов NaA при  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2.0$  и NaY при  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2.3$ ) и поликонденсации с образованием рентгеноаморфных структур. На рисунке 1б представлены рентгеновские дифрактограммы цеолита клиноптилолита, насыщенного ионами  $\text{Cs}^+$ , а также геополимерных матриц с различным содержанием адсорбента.

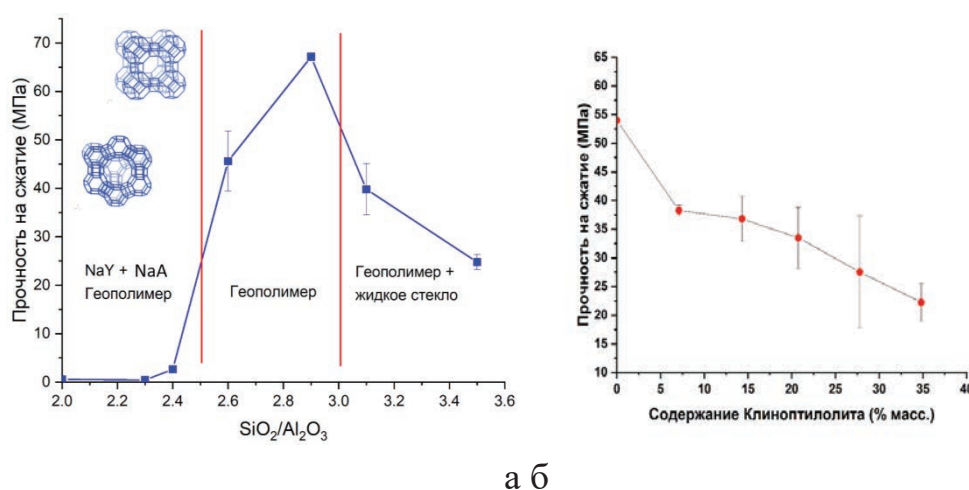
Для всех синтезированных образцов были проведены исследования механической прочности на сжатие (рис. 2), которая является важной харак-



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы: а) геополимеров на основе метакеолина КР-1 с различным значением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ : Q – кварц, An – анатаз, Y – цеолит NaY, A – цеолит NaA, WG – жидкое стекло, МК – метакеолинит; б) Клиноптилолита, насыщенного ионами  $\text{Cs}^+$  и иммобилизованного в геополимерных матрицах: КЛ – клиноптилолит

теристикой матриц, используемых для захоронения радиоактивных отходов. Для иммобилизации клиноптилолита насыщенного  $\text{Cs}^+$  был выбран состав геополимера с молярным соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2.9$  как обладающий наиболее однородной структурой и наибольшей прочностью на сжатие (67 МПа).

С увеличением содержания клиноптилолита механическая прочность геополимерных матриц снижалась, что связано с увеличением количества неоднородностей в структуре материала. Исследования химической устойчивости синтезированных матриц по отношению к  $\text{H}_2\text{O}$  и 0.1 М NaOH показали, что выход цезия в данных средах составляет соответственно 1 % и 2 % от начального содержания  $\text{Cs}^+$  в образцах.



**Рис. 2.** Прочность на сжатие: а) геополимеров на основе метакаолина КР-1 и б) геополимерных матриц с различным содержанием клиноптилолита, насыщенного ионами  $\text{Cs}^+$

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-19-00076, <https://rscf.ru/project/25-19-00076/>

## **ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ КАРБИДА ЦИРКОНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ**

**Антонова Н.И., Гаврилова Н.Н., Мячина М.А.**

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Россия, Москва, E-mail: 170307@muctr.ru*

Карбид циркония обладает уникальным сочетанием практически важных свойств, таких как тугоплавкость, жаропрочность, высокая стойкость против окисления, износостойкость [1]. Благодаря этим свойствам материал находит применение в жаропрочных сплавах, в изготовлении сверхтвердых материалов и изделий из них, в качестве коррозионностойких и абразивных покрытий.

Одним из направлений использования карбида циркония можно рассматривать его применение в каталитических реакциях: как каталитически активного носителя нанодисперсной платины для электрохимической реакции выделения водорода [2], как твердого кислотного катализатора в реакции этерификации уксусной кислоты [3], как катализатора окисления метанола [4] и восстановления диоксида углерода [5].

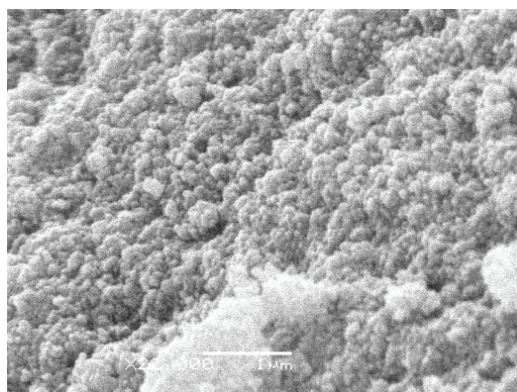
Существует много способов синтеза карбида циркония: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), карботермическое восстановление, химическое парофазное осаждение, плазмосинтез, механосинтез, золь-гель метод, синтез из полимерных прекурсоров и другие методы (использование расплава солей, микроволновой гидротермальный синтез, импульсное лазерное осаждение/пиролиз, электроосаждение) [6]. Одним из наиболее гибких и масштабируемых способов синтеза является карботермический способ получения в сочетании с золь-гель методом.

В процессе золь-гель технологии гель может быть сформирован различными способами. Иногда одни и те же прекурсоры могут приводить к совершенно разным структурам при незначительных изменениях условий. Классификация различных типов гелей для применения в золь-гель химии была дана М. Какиханой [7]: коллоидный гель; полимер, содержащий металл и кислород; комплексное соединение; полимерный комплекс.

В данной работе для синтеза карбида циркония было выбрано несколько направлений синтеза с использованием полимерного комплекса. В качестве источников углерода использовалась сахароза и резорцин, в качестве источников циркония – ацетат циркония и пропоксид циркония. Кон-



троль протекания формирования полимерного комплекса осуществлялся с использованием инфракрасной и видимой спектроскопии.



**Рис. 1.** СЭМ-изображение частиц  $\text{ZrC}$ , полученных с использованием ацетата циркония

После сушки и термической обработки прекурсоров был получен материал, изображение которого представлено на рисунке 1. По результатам рентгенофазового анализа было определено, что фазовый состав материала представлен карбидом циркония. Наименьший размер частиц составляет  $\sim 90$  нм и наиболее однородную структуру имеет образец, полученный из ацетата циркония и сахарозы.

### Литература

- [1] *Алексеева Т.И., Галевский Г.В., Руднева В.В., Галевский С.Г.* // Вестник ИрГТУ. 2018. Т. 22. № 7. С. 164-180
- [2] *Кузнецов В.В., Подловченко Б.И., Фролов К.В., Волков М.А., Ханин Д.А.* // Электрохимия. 2022. Т. 58. № 10. С. 644-654.
- [3] *Felfelian Z., Mahdavi M.* // Catalysis Communications. 2023. V. 182. № 106752.
- [4] *Sahoo M.K., Shanmugam R., Umeshbabu E., Rao G.R.* // Chemistry Europe. 2020. V. 5. № 24. P. 7205-7216.
- [5] *Silveri F., Quesne M.G., Vices F., Illas F., Catlow C.R.A., Leeuw N.H.* // The Journal of Physical Chemistry C. 2022. V. 126. № 11. P. 5079-5368.
- [6] *Mallick A. R., Chakraborty S., Das P.K.* // Reviews on Advanced Materials Science. 2016. V. 44. P. 109-133.
- [7] *Kakihana M., Yoshimura M.* // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1999. V. 72. P 1427-1443.

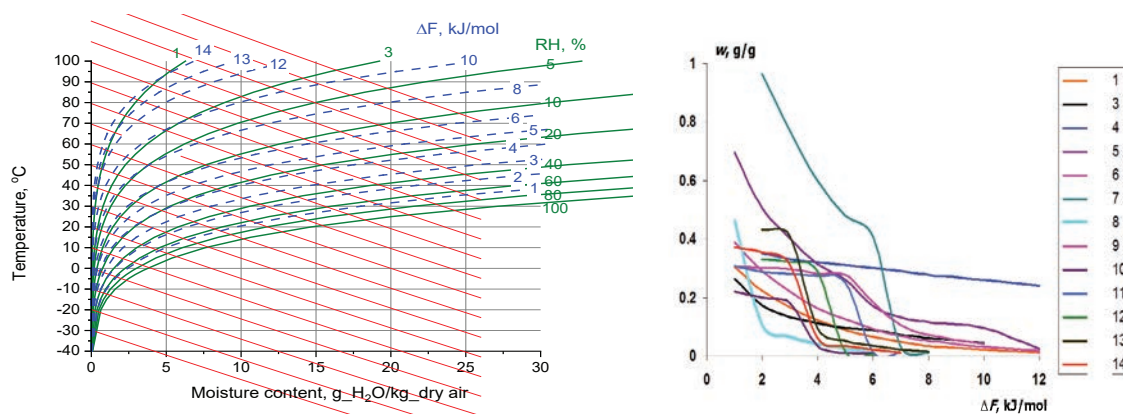
# НОВАЯ МОДИФИЦИРОВАННАЯ ДИАГРАММЫ МОЛЬЕ ДЛЯ АНАЛИЗА АДСОРБЦИИ ВОДЫ В ОТКРЫТЫХ СИСТЕМАХ

Аристов Ю.И.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Россия, Новосибирск

E-mail: aristov@catalysis.ru

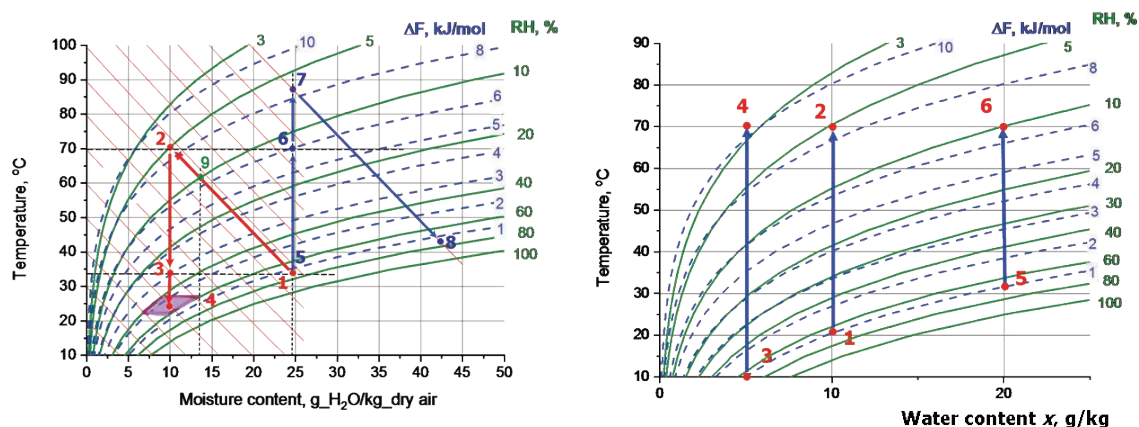
Адсорбцию водяного пара в открытых системах широко применяют для осушки газов, кондиционирования воздуха, сбора воды из атмосферы, преобразования низкотемпературного тепла, поддержания влажности в музеях и во многих других важных процессах. В химической технологии и теплоэнергетике для их анализа используют  $(t, x)$ -диаграмму влажного воздуха, предложенную Молье [1] и названную в его честь. Эта диаграмма дает графическую связь между температурой  $t$  ( $^{\circ}\text{C}$ ), влагосодержанием  $x$  (г/кг) и энтальпией  $h$  (Дж/г) влажного воздуха, полно характеризую его термодинамическое состояние. Она является основным инструментом для инженерных расчетов систем вентиляции и кондиционирования воздуха в зданиях. Для открытых адсорбционных систем, в которых обмениваются не только потоки теплоты, но и влаги, эта диаграмма представляется недостаточной, поскольку она не содержит информации о состоянии используемого адсорбента, который находится в равновесии с воздухом.



**Рис. 1.** а – Диаграмма Молье влажного воздуха (зеленые и красные линии) с кривыми постоянного адсорбционного потенциала  $\Delta F$  (синие линии), значения которого указаны возле кривых; б – температурно-независимые кривые адсорбции воды  $w(\Delta F)$  на выбранных адсорбентах

Чтобы восполнить этот пробел, мы предлагаем модифицировать классическую диаграмму Молье, добавив к ней набор линий постоянного адсорбционного потенциала  $\Delta F(t, x) = \text{const}$  (рис. 1а). Для всех адсорбентов, которые подчиняются потенциальной теории адсорбции Поляни [3], набор этих линий является универсальным. При этом каждая линия является изостерой адсорбции воды  $w = \text{const}$ , а величина адсорбции для данной кривой  $\Delta F = \text{const}$  зависит от природы адсорбента. Её можно найти из экспериментальной температурно-независимой кривой адсорбции  $w(\Delta F)$  для конкретного адсорбента (рис. 1б).

В работе подробно описано, как на классической диаграмме Молье построить кривые постоянного адсорбционного потенциала и связать его значения с величиной адсорбции воды для классических и инновационных осушителей – микропористых силикагелей, цеолита 13X, оксида алюминия F-200, координационных полимеров CAU-10-H, NH<sub>2</sub>-MIL-125 и UiO-66 (Zr), замещенных алюмофосфатов FAM Z02 (SAPO-34) и FAM Z05 (FAPO-34), композитов «соль в пористой матрице» (рис. 1б).



**Рис. 2.** Схематическое изображение процессов кондиционирования воздуха (а) и десорбционное охлаждение электронных приборов (б) на новой модифицированной диаграмме Молье.

Подробно рассмотрено использование новой диаграммы для анализа адсорбционных процессов в открытых системах, играющих важную роль в химической технологии и теплоэнергетике – кондиционирование и сушка воздуха (рис. 2а), десорбционное охлаждение электронных приборов (рис. 2б), поддержание относительной влажности в музеях, регенерация тепла и влаги в вентиляционных системах и др. Обсуждаются новые возможности, которые модифицированная диаграмма Молье предлагает для анализа этих процессов и определения их параметров в зависимости

от условий их проведения, температуры и влажности окружающего воздуха и свойств используемого адсорбента. Сформулированы критерии выбора адсорбента, оптимального для каждого из рассмотренных приложений.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0036).*

## Литература

- [1] *Mollier R.* // Zeitschrift des Vereines Deutscher Ingenieure. 1904. Т. 48. С. 271-275
- [2] *Aristov Yu.I.* // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2025 (submitted).
- [3] *Polanyi M.* // Transactions of the Faraday Society. 1932. Т. 28. С. 316-333.

# АНАЛИЗ ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОГО ПОЛУЧЕНИЕ СОЛНЕЧНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСТВА И ВОДЫ ИЗ АТМОСФЕРЫ С ПОМОЩЬЮ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДИАГРАММЫ МОЛЬЕ

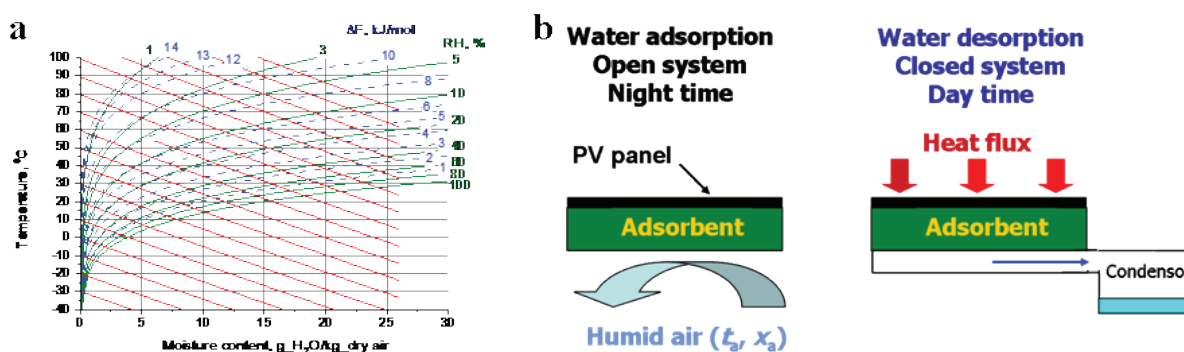
**Аристов Ю.И., Гордеева Л.Г.**

*Институт катализа СО РАН, Россия, Новосибирск*

*E-mail: aristov@catalysis.ru*

**Введение.** Адсорбция паров воды в открытых системах используют во многих промышленных процессах и анализируют с помощью  $(t, x)$ -диаграммы Молье влажного воздуха [1]. Эта классическая диаграмма описывает термодинамическое состояние влажного воздуха, но не дает информации о состоянии используемого адсорбента. Чтобы восполнить этот недостаток, было предложено дополнить диаграмму Молье набором кривых постоянного адсорбционного потенциала  $\Delta F(t, x) = \text{const}$  (синие линии на рис. 1а) [2, 3]. Для всех адсорбентов, которые подчиняются потенциальной теории адсорбции Поляни [4], набор этих линий является универсальным. При этом каждая линия является изостерой адсорбции  $w = \text{const}$ , а величина адсорбции воды  $w$  для заданной кривой  $\Delta F(t, x) = \text{const}$  будет зависеть от природы используемого адсорбента. Её можно найти из температурно-независимой кривой адсорбции  $w(\Delta F)$  для этого адсорбента.

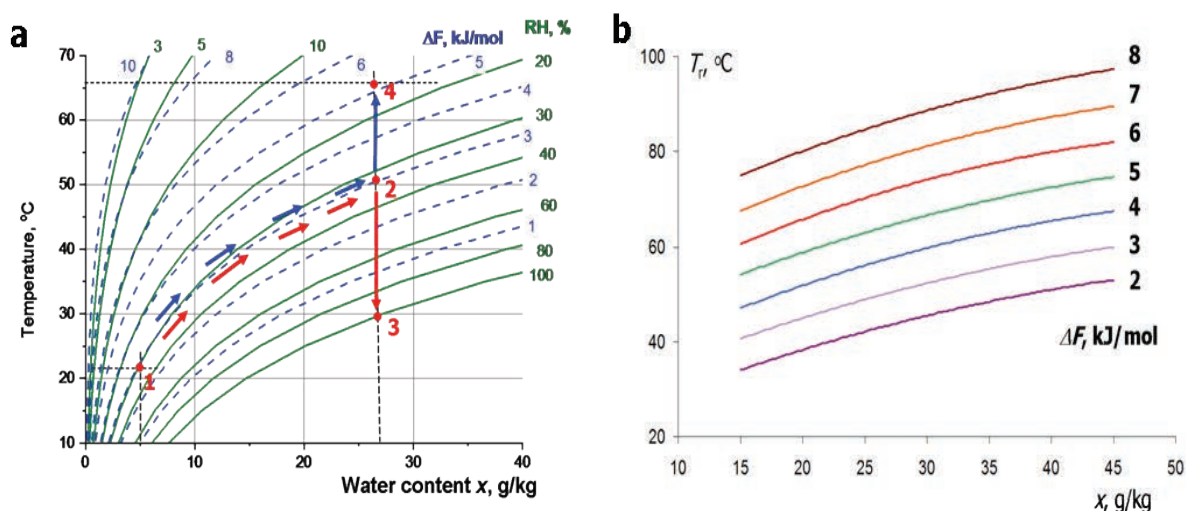
В этой работе мы впервые используем модифицированную диаграмму Мольте для анализа недавно предложенного процесса одновременного получения фотоэлектричества и воды из атмосферы [5, 6] (рис. 1б), чтобы понять влияние свойств адсорбента, параметров цикла и климатических условий на показатели производительности совместной генерации воды и электричества. Предложены критерии выбора адсорбента, оптимального для этого приложения в различных климатических зонах.



**Рис. 1.** а – Диаграмма Мольте влажного воздуха (зеленые и красные линии) с добавленными кривыми  $\Delta F = \text{const}$  (синие линии). б – Схема процесса совместной генерации солнечного электричества и питьевой воды

Концепция и организация процесса. Фотоэлектрические панели приобретают все большее и большее значение в энергетике. Так, в 2021 г. эти системы выработали более 1000 ТВт·ч электроэнергии. Известно, что при генерации электричества большая часть энергии Солнца преобразуется в тепло (около 80 %) [7], что приводит к повышению температуры панели и снижению её способность вырабатывать электроэнергию. Новый подход, предложенный для решения этой проблемы, заключается в использовании тепловой составляющей солнечной энергии для десорбции воды из гигроскопичного материала (адсорбента), который находится в тепловом контакте с фотоэлектрической панелью (рис. 1б). Десорбированный пар собирают в конденсаторе, а полученную воду используют для потребления человеком или орошения растений, что жизненно-важно для засушливых регионов. Для облегчения конденсации пара адсорбент и конденсатор заключены в замкнутый объем (рис. 1б). Сухой адсорбент может быть регенерирован путем самопроизвольной адсорбции водяного пара из относительно влажного окружающего воздуха в ночное время.





**Рис. 2.** а – Адсорбционный сбор воды и охлаждение фотоэлектрической панели, представленные на модифицированной диаграмме Моляе (случай быстрой конденсации и медленной десорбции). Красные и синие стрелки указывают соответственно эволюцию состояний воздуха и адсорбента. б – Зависимость минимальной температуры  $T_{\text{п}}$  панели от содержания  $x$  влаги в воздуха при различных значениях  $\Delta F$ , указанных рядом с кривыми

**Результаты и обсуждение.** Эволюция состояний влажного воздуха и адсорбента в дневное время систематически исследовали в зависимости от условий предыдущей регенерации ночью (точка 1 на рис. 2а при  $t = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $x = 5\text{ г/кг}$ ), температуры окружающей среды в дневное время ( $t = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и максимальной температуры нагрева ( $t = 66\text{ }^{\circ}\text{C}$ , точка 4). Эти параметры варьировали для моделирования разных сезонов в разных климатических зонах. Оказалось, что эволюция этих состояний сильно зависит от способа реализации процессов десорбции и конденсации воды, в первую очередь, от соотношения их скоростей. Если конденсация происходит значительно быстрее десорбции, то удалённая вода начинает конденсироваться при минимальной температуре десорбции  $51\text{ }^{\circ}\text{C}$  (точка 2 на рис. 2а), которая одновременно является минимальной температурой фотоэлектрической панели. Эта температура падает, если десорбцию проводят в присутствии более сухого воздуха (при меньшем влагосодержании  $x$ ), а поглощенная вода слабее связана с адсорбентом (при меньшем сродстве  $\Delta F$ ) (рис. 2б). Если соотношение скоростей обратное, то конденсация начинается при более высокой температуре. Все промежуточные случаи лежат между этими граничными. Изменяя сродство адсорбента к пару и форму его изотермы десорбции воды, можно выбрать адсорбенты, перспективные для исследованного процесса.

**Выводы.** В настоящем исследовании изучен совместный процесс получения воды из атмосферы и охлаждения фотоэлектрической панели для одновременной генерации солнечной электроэнергии и воды. В качестве основного исследовательского инструмента для анализа влияния на производительность процесса свойств адсорбента, условий процесса, климатических параметров и других факторов впервые использована новая модифицированная диаграмма Молье [2]. Сформулированы критерии выбора адсорбента, оптимального для этого приложения. Проведен анализ применимости как традиционных, так и инновационных осушителей для одновременной генерации солнечной электроэнергии и воды в различных климатических зонах в различные времена года. Показано, что для оптимизации генерации требуется компромисс между многочисленными факторами, влияющими на этот сложный процесс.

*Работа поддержана Российским научным фондом (проект 25-43-00051).*

### Литература

- [1] *Mollier R.* // Zeitschrift des Vereines Deutscher Ingenieure. 1904. Т. 48. С. 271-275
- [2] *Aristov Yu.I.* // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2025 (submitted)
- [3] *Арустов Ю.И.* // Тезисы этой конференции.
- [4] *Polanyi M.* // Transactions of the Faraday Society. 1932. Т. 28. С. 316-333
- [4] *Li R., Wu M., Aleid S., Zhang C., Wang W., Wang P.* // Cell Reports Physical Science. 2022. V. 3. С. 100781
- [5] *Shao Z., Poredos P., Wang R.* // Joule. 2024. V. 8. С. 280-286
- [6] *van Helden W.G.J., van Zolingen R.J.C., Zondag H.A.*, Progress in Photovoltaics. 2004. V. 12. С. 415-426

## TEXTURE CHARACTERISTICS OF $\gamma$ -ALUMINA PREPARED BY COMBUSTION

**Artyushin A.S., Filatova N.V., Kosenko N.F.**

*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Russia, Ivanovo,*

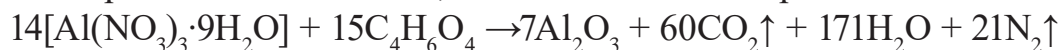
*E-mail: zyanata@mail.ru*

Alumina, or aluminum oxide  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , is one of the most commonly used materials in industry. Of the numerous polymorphic modifications,  $\gamma$ - and  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  are the most important and widely used as catalysts and substrates

for catalysts, adsorbents, wear-resistant coatings, refractory and functional ceramics, microelectronics elements, and even in biomedicine, as an ingredient for the production of complex oxides and composites with promising luminescent, thermoluminescent and scintillation properties. Synthesis by combustion reaction is considered promising for the production of various forms of alumina including  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  in the form of powders with high purity, chemical homogeneity and controlled particle size [1-3]. Ultrafine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was obtained using various reducing substances: urea, glycine, citric acid, hexamethylenetetramine and some others.

The purpose of this work is to synthesize  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  by xerogel combustion using succinic acid (SA) as a fuel and to study of the annealing temperature effect on the characteristics of the resulting phase. Aluminum nitrate (AN) served as an oxidizer. Dissolved initial components were mixed in three ratios: stoichiometric (in accordance with the equation of the chemical reaction), with 25 % and 50 % excess fuel. Concentrated solutions of aluminum nitrate and succinic acid were mixed by heating with continuous stirring until a transparent gel was formed. The latter was dried in a drying chamber to the xerogel state. Ignition and combustion were carried out in a porcelain cup on a heating plate. Xerogel combustion products (XCPs) were heat-treated at various temperatures (500-1100 °C), ground in a mortar, and then subjected to physical and chemical studies.

In the process of combustion, a redox reaction took place:



The maximum combustion temperature for the stoichiometric ratio of the components was 438 °C. The resulting xerogel combustion products (XCPs) were amorphous up to 700 °C with weak demonstration of residual amounts of initial components without annealing (Fig. 1). Heat treatment at 900 °C led to the formation of crystalline  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , which was confirmed by the appearance of reflexes characteristic of this form.

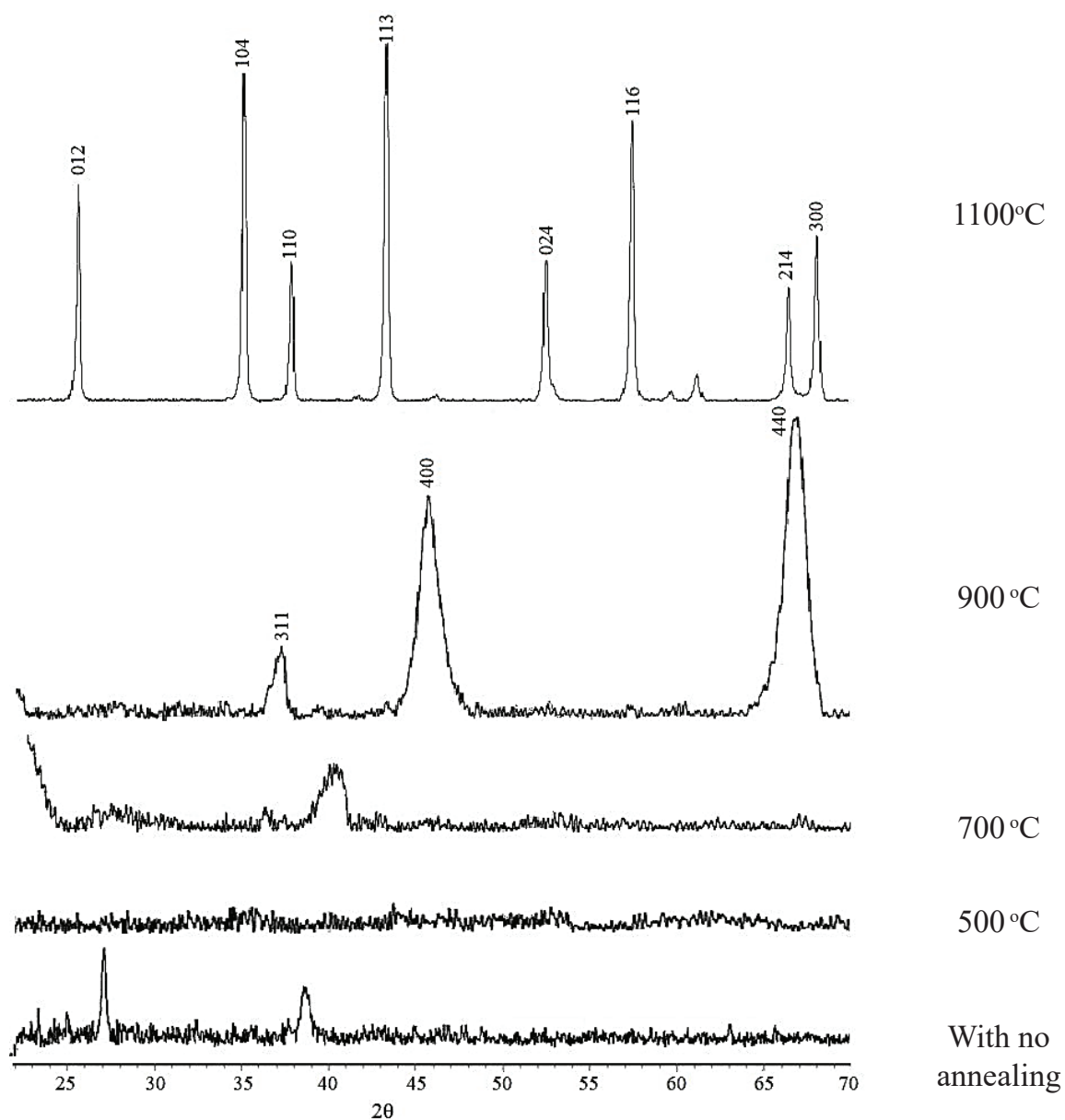
The morphology of the powder was evaluated using electron microscopy. The SEM image of XCP (Fig. 2) showed that the powder was composed of unevenly granular agglomerates of sharp-angled particles with a size of ~2 to ~10  $\mu\text{m}$ .

Adsorption-desorption isotherms demonstrated the presence of a hysteresis loop characteristic of type IV mesoporous materials. The predominant pore size was up to 10 nm, and it decreased with an increase in the fuel content in the mixture.

Specific surface area of powder XCP (700 °C) by BET,  $S_{\text{BET}}$ , for different ratios succinic acid : aluminum nitrate is given in Table. There are also the equivalent particle sizes  $d_{\text{BET}}$ , nm, calculated by the formula:  $d_{\text{BET}} = 6000/(\rho \cdot S_{\text{BET}})$ , where  $\rho$  is the true density of alumina (3,98 g/cm<sup>3</sup>).

The calculated equivalent particle sizes for low-temperature alumina were ~3 times smaller than for well-crystallized  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (~13 and ~39 nm, respectively).

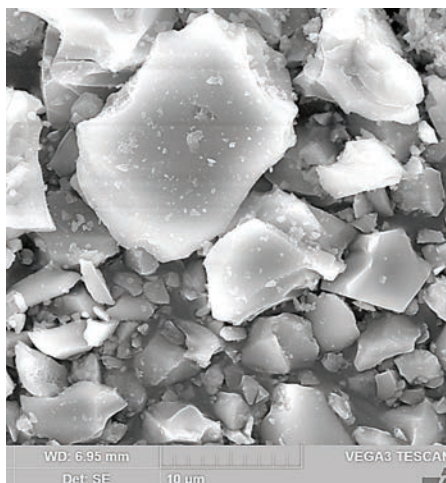




**Fig. 1.** Diffractograms of XCP (stoichiometric ratio of components) heat treated at different temperatures

**Table.** Specific surface area of XCP powder (700 °C) according to BET and equivalent particle sizes for different compositions of initial mixtures

SA:AN in relation to stoichiometric	$S_{\text{BET}}, \text{ m}^2/\text{g}$	$d_{\text{BET}}, \text{ nm}$
1,0	$117 \pm 5$	12.9
1,25	$121 \pm 4$	12.5
1,5	$114 \pm 4$	13.2



**Fig. 2.** SEM image of XCP from a stoichiometric mixture of AN and SA (700 °C)

$S_{\text{BET}}$  had a significant value (more than 100 m<sup>2</sup>/g), which makes the resulting powders potentially suitable for use as adsorbents and catalyst supporters, and for different initial compositions these values differed insignificantly.

*The work was carried out within the frame-work of the State assignment for the implementation of research work (Topic No. FZZW-2024-0004). The study was carried out using the resources of the Center for Collective Use of Scientific Equipment of ISUCT (with the support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation).*

## Литература

- [1] Xu J., Ibrahim A.-R., Hu X., Hong Y., Su Y. // Microporous and Mesoporous Materials. 2016. V. 231. P. 1-8.
- [2] Frikha K., Bennici S., Bouaziz J., Chaari K., Limousy L. // Energies. 2020. V. 13. P. 3126.
- [3] Salem S., Salem A., Parni M.H., Jafarizad A. // J. Phys. Chem. Solids. 2018. V. 117. P. 86-93.

# **ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА КРИСТАЛЛОВ ЦЕОЛИТОВ MFI НА ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ПРОЦЕССАХ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ**

**Бачурина Д.О.<sup>1</sup>, Иванова И.И.<sup>1,2</sup>**

*<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Россия, Москва, E-mail: darya.bachurina@gmail.com.*

*<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Россия, Москва.*

Уникальность цеолитных материалов как катализаторов связана с особенностями их структуры, образующей высокоразвитую систему однородных пор молекулярного размера. Эта особенность, с одной стороны, обуславливает их высокую избирательность и селективность в процессах превращения углеводородов, но, с другой стороны, оборачивается нежелательными эффектами, связанными с диффузионными ограничениями в пористой системе цеолитов, что сопровождается снижением эффективности их работы и приводит к их быстрой дезактивации. Для снижения нежелательных эффектов, связанных с диффузионными ограничениями в пористой системе цеолитов, большое значение приобретает оптимизация размеров их кристаллов [1, 2]. Однако при разработке цеолитных катализаторов этому параметру не всегда уделяется должное внимание. Это в первую очередь относится к узкопористым и среднепористым цеолитам, среди которых важное промышленное значение имеет цеолит MFI.

В данной работе были разработаны подходы для направленного регулирования размеров кристаллов цеолита MFI в интервале 0,1-2,5 мкм с использованием методов гидротермальной и парофазной кристаллизации. Методом парофазной кристаллизации был получен образец с субмикронным размером кристаллов 0,15-0,45 мкм (MFI-1), методом гидротермальной кристаллизации – образец с микронным размером кристаллов 0,8-2,5 мкм (MFI-2). В качестве образца сравнения был использован цеолит со структурой MFI производства ЗАО «Нижегородские сорбенты» с размером кристаллов 3-6 мкм (MFI-3).

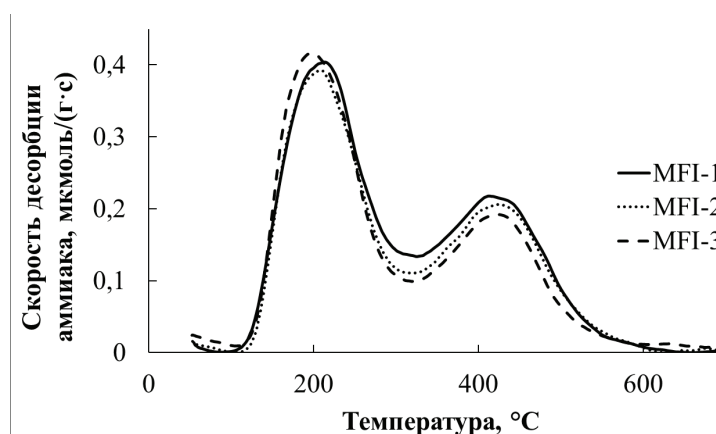
Свойства образцов цеолита MFI с разным размером кристаллов были изучены с использованием комплекса физико-химических методов, включая методы рентгенофазового анализа, рентгенофлуоресцентной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной ад-

сорбции азота и термопрограммируемой десорбции аммиака. Результаты представлены в табл. 1.

**Таблица 1.** Характеристики образцов цеолита MFI с разным размером кристаллов

Образец	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Фазовый состав	Размер кристаллов, мкм	Пористая структура		Кислотные свойства $a_0(\text{NH}_3)$ , мкмоль/г
				$V_{\text{микро}}$ , см <sup>3</sup> /г	$V$ , см <sup>3</sup> /г	
MFI-1	67	MFI	0,15-0,45	0,11	0,28	655
MFI-2	73	MFI	0,8-2,5	0,11	0,20	570
MFI-3	78	MFI	3,0-6,0	0,10	0,14	530

Образцы имеют одинаковый фазовый состав и схожий химический состав. Размер кристаллов цеолитов MFI практически не влияет на распределение кислотных центров по силе (рис. 1), но оказывает влияние на их текстурные свойства (табл. 1).



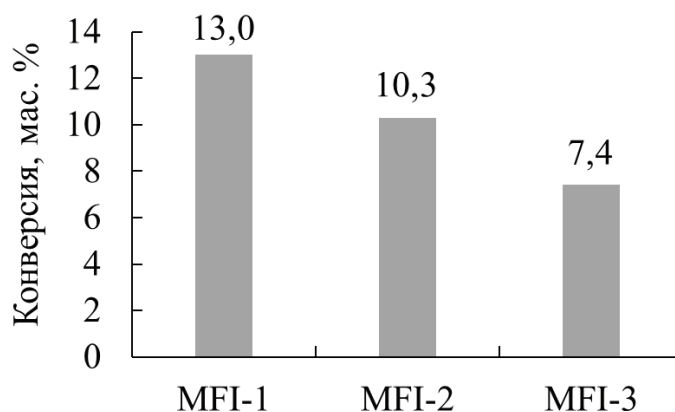
**Рис. 1.** Кривые ТПД NH<sub>3</sub>

Испытание катализаторов, содержащих цеолиты MFI с разным размером кристаллов, в модельной реакции крекинга циклогексана проводили на лабораторной установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора МАК-10 в соответствии с ASTM D 5154 при температуре 527 °С, время подачи сырья составляло 30 с, а МСПС – 30 ч<sup>-1</sup>. Результаты показали, что в случае образцов MFI-2 и MFI-3 с микронным размером кристаллов наблюдаются значительно более низкие показатели конверсии циклогексана (41,1 и 29,7 % соответственно) и выхода олефинов (12,3 и 11,3 мас. % соответственно) по сравнению с образцом MFI-1, характеризующегося кристаллами субмикронного размера, для которого величина конверсии составила

63,7 %, а выход олефинов – 17,7 мас. %. Полученные результаты, вероятно, связаны с уменьшением скорости диффузии реагента в поры цеолита, более низкой доступностью кислотных центров и меньшей эффективностью использования кристаллов цеолита при увеличении размера кристалла.

Сравнение бифункциональных катализаторов на основе цеолитов MFI с разным размером кристаллов, содержащих 1 мас. % Pt, в гидроконверсии н-гексадекана проводили при температуре 240 °С, массовой скорости подачи сырья 2 ч<sup>-1</sup>, объёмном отношении  $H_2/C_{16} = 600$ , давлении водорода 50 атм. Результаты показали, что величина конверсии н-гексадекана уменьшается в ряду MFI-1-Pt > MFI-2-Pt > MFI-3-Pt и составляет 86, 55 и 31 % соответственно, то есть конверсия н-гексадекана уменьшается при увеличении размера кристаллов цеолита MFI. Данное различие также можно объяснить диффузионными ограничениями в больших кристаллах. При этом размер кристаллов цеолита MFI практически не влияет на распределение по продуктам гидрокрекинга н-гексадекана.

Исследование цеолитов MFI с разным размером кристаллов в реакции диспропорционирования толуола при температуре 400 °С и давлении 25 атм показало, что увеличение размера кристаллов цеолита MFI от 0,15-0,45 мкм (MFI-1) до 3-6 мкм (MFI-3) приводит к снижению конверсии толуола почти в 2 раза с 13,0 мас. % до 7,4 мас. % (рис. 2), что также объясняется диффузионными ограничениями в крупных кристаллах. При этом, доля п-изомера в смеси ксилолов практически не зависит от размера кристаллов и близка к термодинамически равновесному значению (24,1-24,6 %).



**Рис. 2.** Конверсия толуола в реакции диспропорционирования толуола на цеолитах MFI с разным размером кристаллов (25 атм, 400 °С,  $H_2/\text{толуол} = 2,5$  (мольн.), массовая скорость подачи сырья 3 ч<sup>-1</sup>)

Таким образом, исследование каталитических свойств цеолитов MFI с разным размером кристаллов показало, что в процессах каталитического крекинга, гидрокрекинга и диспропорционирования толуола предпочтительнее использовать цеолиты с размером кристаллов менее 0,5 мкм. При этом наиболее перспективным методом синтеза цеолитов MFI с субмикронным размером кристаллов является метод парофазной кристаллизации.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант РНФ № 24-13-00103, <https://rscf.ru/project/24-13-00103/>)*

### Литература

- [1] *Bachurina D.O., Yurtaeva A.S., Koveza V.A., Potapenko O.V., Ivanova I.I. // Petroleum Chemistry. 2023. Т. 63. № 2. С. 183–190.*
- [2] *Vorobkalo V.A., Bachurina D.O., Popov A.G., Efimov A.V., Ivanova I.I. // Petroleum Chemistry. 2022. Т. 62. № 8. С. 879–885.*

## **ВЛИНИЕ КИСЛОТНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ САМОКОНДЕНСАЦИИ ЭТАНОЛА В БУТАНОЛ-1**

**Багдатов Р.А.<sup>1</sup>, Чистяков А.В.<sup>2</sup>**

*<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, 29  
E-mail: bagdatov.ruslan@ips.ac.ru*

*<sup>2</sup>ООО «МЕРИДИАН ЭКОСИСТЕМА», Москва, Ул. Большая Садовая д. 5, корп. 1., E-mail: chisandrey83@gmail.com*

Бутанол является востребованным сырьем, которое используется в различных отраслях химической промышленности. В частности, он является перспективной оксигенатной добавкой к автомобильному топливу и может служить оптимальной альтернативой уже существующим этанольно-бензиновым композициям [1].

Одним из перспективных способов получения бутанола-1 является каталитическая самоконденсация этанола (рисунок 1) [2].



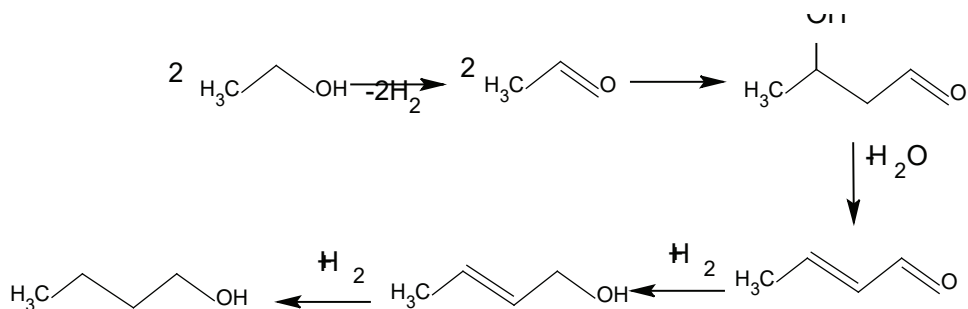


Рис. 1. Основные стадии самоконденсации этанола в 1-бутанол

Следует отметить, что катализаторы, применяемые в данной реакции, должны быть устойчивы к длительному контакту с водой, образующейся в ходе дегидратации гидроксипропанальдегида.

В данной работе представлены результаты по изучению влияния носителя, метода модификации носителя каталитически активными компонентами и концентрации воды на активность и селективность по целевому продукту в реакции самоконденсации этанола в 1-бутанол.

Для выявления закономерностей между кислотностью и активностью работы каталитических систем был проведен скрининг носителей, обладающих различными кислотными свойствами. Были протестированы цеолиты NaX, NaA, CaA, традиционно обладающие сильной кислотностью. В качестве образцов со средним показателем кислотности были выбраны  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и смешанные оксидные системы:  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ . Системы, полученные методом соосаждения:  $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ , а также силикагель КСКГ были выбраны для изучения как носители, обладающие слабой кислотностью. В ходе экспериментов установлено, что немодифицированные носители малоактивны в реакции самоконденсации этанола.

Для повышения эффективности работы носителей была проведена их модификация медью, которая способна интенсифицировать стадии переноса водорода на активные центры катализатора [3]. Выявлено, что внесение медикратно увеличивает активность работы катализаторов. Была установлена зависимость между кислотными свойствами и выходом бутанола-1. Так, полученные результаты можно разделить на три группы в зависимости от значения их общей кислотности: низкая кислотность (до 50 мкмоль  $\text{NH}_3/\text{г}$ ), средняя кислотность (от 50 до 400 мкмоль  $\text{NH}_3/\text{г}$ ), сильная кислотность (более 400 мкмоль  $\text{NH}_3/\text{г}$ ). При этом среди изученных систем наибольшей активностью обладают катализаторы с показателем общей кислотности в диапазоне от 50 до 400 мкмоль  $\text{NH}_3/\text{г}$ . Так использование  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , кислотность которого составляет 243 мкмоль  $\text{NH}_3/\text{г}$ , позволяет достичь выхода по бутанолу в 28,5 %.

Метод синтеза и внесения активного компонента в структуру катализаторов также может оказывать влияние на их активность в процессе самоконденсации этанола [4]. Для этого был проведен сравнительный анализ работы систем  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , полученных методом пропитки по влагоемкости и соосаждением из кислотного ( $\text{pH}=2$ ) и щелочного растворов ( $\text{pH}=10$ ). Выявлено, что оптимальным методом синтеза каталитической системы является методом пропитки по влагоемкости, позволяющий получать наиболее активную каталитическую систему.

В ходе изучения влияния воды на работу катализатора, было выявлено, что постепенное увеличение ее концентрации в реакционной массе ингибирует самоконденсацию этанола в 1-бутанол. Более того, происходит изменение фазового состава  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , что приводит к формированию бемита. Также было продемонстрировано, что длительный контакт с водой снижает исходную кислотность носителя практически до нулевого значения, что крайне негативно отражается на активности его работы.

*Исследования выполнены в рамках Госзадания ИХХС РАН.*

## Литература

- [1] *Lee J., Lin K. Y. A.* Bio-Butanol Production on Heterogeneous Catalysts: A Review // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2024. V. 157. № 105421. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2024.105421>
- [2] *Choi H., Han J., Lee J.* Renewable butanol production via catalytic routes // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2021. V. 18. № 22. P. 11749. <https://doi.org/10.3390/ijerph182211749>
- [4] *Chistyakov A. V., Nikolaev S. A., Zharova P. A., Tsodikov M. V., Manenti F* Linear  $\alpha$ -alcohols production from supercritical ethanol over  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst. Energy. 2019. V. 166. P. 569–576. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.10.071>
- [4] *Keyvanloo K., Horton J. B., Hecker W. C., Argyle M. D.* Effects of preparation variables on an alumina-supported FeCuK Fischer–Tropsch catalyst. Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4. № 12. P. 4289–4300. <http://dx.doi.org/10.1039/C4CY00510D>

# **ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГРАДАЦИИ ИНДИГОКАРМИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ $\text{Ti/TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$**

**Балацкий Д.В., Будникова Ю.Б., Марченко А.В., Арефьева О.Д.,  
Васильева М.С.**

*Дальневосточный федеральный университет, Россия, г. Владивосток,  
E-mail: denis.balatskiy@bk.ru*

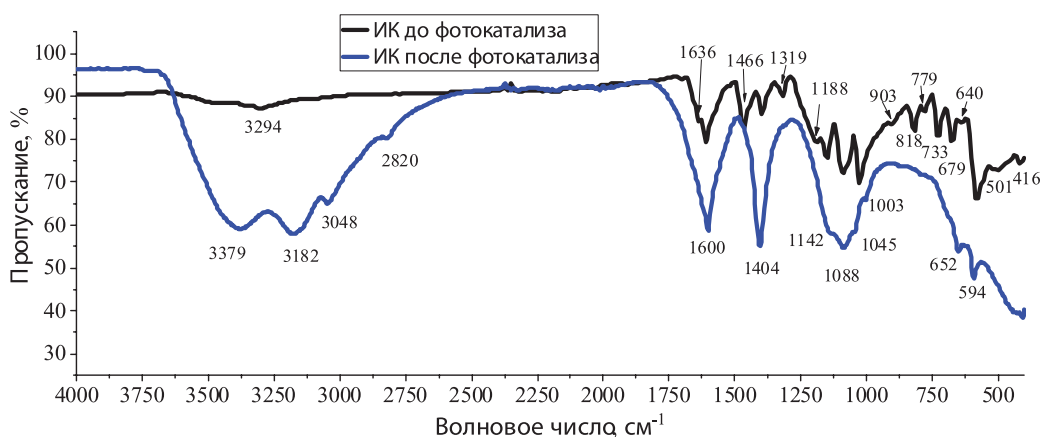
*Институт химии ДВО РАН, Россия, г. Владивосток.*

На сегодняшний день загрязнение окружающей среды органическими загрязнителями является одной из острых экологических проблем. Перспективность ферритов-шпинелей в качестве фотокатализаторов для решения экологических задач обусловлена возможностью поглощать свет в видимой области спектра [1]. Ферритные фотокатализаторы получают преимущественно в виде порошков [2,3]. Однако при использовании порошкообразных фотокатализаторов частицы будут диспергированы в воде, и может возникнуть сложность их сепарации. Иммобилизация фотокаталитически активных материалов на поверхности подложек решает данный недостаток. Среди различных пористых носителей фотоактивных материалов оксид кремния представляет большой интерес из-за своей большой площади поверхности, высокой пористости, прозрачности для УФ-излучения, доступности, хорошей экологической устойчивости и совместимости с другими материалами. Пористые оксидные покрытия на металлах с высоким содержанием кремния могут быть получены методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) в водных электролитах, содержащих метасиликаты щелочных металлов, например  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . ПЭО – образование оксидных слоев на металлах под воздействием электрических искровых и дуговых разрядов на границе раздела металл/электролит.

В настоящей работе пленочные композиты  $\text{Ti/TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$  были получены комбинированием метода ПЭО и золь-гель технологии.  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  ПЭО покрытия были сформированы на титане в 0,1 М  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  при плотности тока 0,1 А/см<sup>2</sup> в течение 10 мин. Нанесение на поверхность  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  покрытия золя на основе желатина с последующим двухстадийным отжигом при температурах 300 °С и 800 °С в течение 2 часов и 30 минут соответственно позволило получить пленочные композиты  $\text{Ti/TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ .

Для идентификации продуктов деградации красителя индигокармина (ИК) методом ИК-Фурье спектроскопии был проведен анализ раствора ИК после фотокаталитических испытаний. После проведения фотокаталитических испытаний фотокатализатора  $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$  под воздействием УФ-излучения, из обработанного раствора ИК, содержащего продукты разложения, была удалена влага при температуре 80 °С в сушильном шкафу до получения сухого остатка для дальнейшего анализа. ИК-Фурье спектры регистрировались с помощью спектрометра Shimadzu FTIR IRAffinity-1S с приставкой полного внутреннего отражения QATR 10 (Shimadzu, Киото, Япония) в диапазоне 400 – 4000  $\text{см}^{-1}$ .

Хромофорные свойства ИК определяются сопряжённой  $\pi$ -системой, в которой происходит взаимодействие двух электронодонорных NH-групп с двумя электроноакцепторными карбонильными группами через этиленовый мостик [4-6]. Эта структура образует протяжённую делокализованную электронную систему, которая поглощает свет в видимой области (~600–675 нм), придавая красителю характерный синий цвет [7]. Наличие сульфогрупп ( $-\text{SO}_3^-$ ) в молекуле ИК, в отличие от молекулы индиго, не являются частью хромофора и не меняют основной цветовой характеристики.



**Рис. 1.** Спектры ИК-Фурье исходного красителя ИК и продуктов разложения после фотокатализа

ИК-Фурье спектр (рис. 1) чистого красителя ИК до фотокаталитических тестов демонстрирует характерные пики поглощения функциональных групп молекулы ИК: в области отпечатков пальцев (1500–500  $\text{см}^{-1}$ ) для орто-пара-дизамещенных бензольных колец, что подтверждает пик при 1613  $\text{см}^{-1}$  для растяжения  $\text{C}=\text{C}$  связи бензольного кольца. Пик в области 1100–1000  $\text{см}^{-1}$  связан с полосой растяжения  $\text{S}=\text{O}$  связи с наибо-

лее значимым пиком поглощения при  $1030\text{ см}^{-1}$  и еще одним в диапазоне  $740\text{--}690\text{ см}^{-1}$  для колебаний растяжения C–S связи из-за серосодержащих функциональных групп. Наблюдаемые полосы в области  $3300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$  обусловлены колебаниями растяжения O–H связи, которые можно отнести к остаткам воды. Полоса, приписанная карбонильной связи, также может наблюдаться при  $\sim 1660\text{ см}^{-1}$  [8].

При сравнении ИК-Фурье спектров чистого красителя и продуктов деградации (рис. 1) обнаружено отсутствие следующих полос:  $416, 501, 679, 733, 779, 818, 903, 1188, 1319, 1466\text{ см}^{-1}$ . Также было обнаружено появление полос:  $3379, 3182, 3048, 2820\text{ см}^{-1}$ .

Возможная схема пути деградации ИК состоит из нескольких этапов, на первом этапе разрывается центральная связь  $\text{C} = \text{C}$ , на втором раскрывается индольное кольцо с образованием группы  $\text{NH}_2$  [9]. Антраниловая кислота является промежуточным продуктом при синтезе индиго и других азокрасителей. Так в статье [10] сообщается о двух хорошо выраженных пиках асимметричных растяжений аминогруппы ( $-\text{NH}_2$ ) при  $\sim 3300\text{ см}^{-1}$  и  $\sim 1600\text{ см}^{-1}$  из-за карбоксильной ( $-\text{COO}$ ) группы соответственно. В спектре продуктов деградации появляются полосы поглощения  $3379, 3182$  и  $1600\text{ см}^{-1}$ . Таким образом исчезновение некоторых полос поглощения и появление новых свидетельствует о деструкции ароматических колец, разрыве  $\text{C} - \text{N}$  связей и разрушении хромофорного каркаса молекулы ИК с образованием промежуточного продукта – антраниловой кислоты, являющейся нетоксичной [11].

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИХДВО РАН № FWFN-2022-0002. ИК-Фурье спектры получены с использованием оборудования ЦКП «Дальневосточный центр структурных исследований» ИХДВО РАН.*

## Литература

- [1] Casbeer E., Sharma V.K., Li X.Z. // Sep. Purif. Technol. 2012. Vol. 87. P. 1-14.
- [2] Hazra S., Ghosh N.N. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2014. Vol. 14. № 2. P. 1983-2000.
- [3] Kaur M., Kaur N. // ACS Symposium Series. 2016. P. 113-136.
- [4] Vautier M., Guillard C., Herrmann J.M. // Journal of Catalysis. 2001. Vol. 201. № 1. P. 46-59.
- [5] Ristea M.E.; Zarnescu O. // J. Xenobiot. 2023. Vol. 13. P. 509-528.
- [6] Melo M.J., Ferreira J.L., Parola A.J., de Melo J.S.S. // Applied Photochemistry. 2016. P. 499-530.
- [7] Christie R. // Biotechnic & Histochemistry. 2007. Vol. 82. № 2. P. 51-56.
- [8] Ortíz E., Gómez-Chávez V., Cortés-Romero C., et.al. // Journal of Environmental Protection. 2016, Vol. 7. P. 1693-1706.
- [9] Nandisha P.S., Sowbhagya, Yallappa S. // Solid State Sciences. 2023. Vol. 139. 107157.
- [10] Nawaz M., Abbasi M.W., Tariq M., et al. // BMC Chemistry. 2022. Vol. 16. № 21.
- [11] He H., Wang S., Wang J. // Chemosphere. 2022. Vol. 287. 131983.

# ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩЕГО УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИТА И ЕГО СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ РЕНИЯ

**Бардыш А.В., Малышкина В.В., Трошкина И.Д.**

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, E-mail: bardysh0101@mail.ru.*

Рений – редкий металл, который находит широкое применение в авиакосмической промышленности в качестве жаропрочных суперсплавов и в нефтяной промышленности в качестве катализатора [1]. Уникальные свойства рения и его растущее потребление определяют актуальность исследований, связанных с поиском новых материалов для его извлечения из разбавленных растворов [2]. Ионный обмен является известным методом, используемым при извлечении малых количеств целевых элементов. Для этого используют синтетические ионообменные смолы, в связи с их высокой селективностью. Поскольку смолы обладают повышенной стоимостью в сравнении с активированными углями, целесообразным становится изучение сорбции рения углеродными композитами на основе активированных углей.

Изучены физико-химические характеристики полученного полимерсодержащего углеродного композита на основе активированного угля марки ВСК.

В статических условиях исследовано влияние pH на емкость углеродного композита и показано, что она максимальна при значении pH 1–3. При выбранной величине pH, равной двум, оценено влияние сульфат-иона на емкостные свойства. При увеличении концентрации сульфат-иона от 5 до 20 г/дм<sup>3</sup> коэффициент распределения снижается до  $1,4 \cdot 10^3$  см<sup>3</sup>/г.

Методом переменных объемов получена изотерма сорбции рения углеродным композитом из модельного подкисленного раствора (pH 2), которая имеет линейный характер и описывается по модели Генри с константой, равной  $7600 \pm 800$  см<sup>3</sup>/г [3].

## Литература

- [1] Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Костылев А.И. Технология рения. М.: ООО «Галлея-Принт», 2015. 329 с.
- [2] Korovin, V., Pohoriellov, Y., Valiaiev, O., et al. Rhenium sorption from simulated solution with AM-p-2 resin in dynamic mode // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science.



- IOP Publishing, 2024. Т. 1348. №. 1. Р. 1-7. DOI 10.1088/1755-1315/1348/1/012034.
- [3] Тарганов И.Е., Бардыш А.В., Трошкина И.Д. Сорбция рения из маточных кобальт-никелевых растворов комплексной переработки отходов ренийсодержащих суперсплавов // Журн. прикладн. химии. 2022. Т. 95. Вып. 11–12. С. 1439–1447. DOI: 10.31857/S0044461822110081.

## **СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ СИНТЕЗА ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО МАЙЕНИТА**

**Бедило А.Ф., Шуваракова Е.И., Ильина Е.В., Капишников А.В.**

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

Алюминат кальция с кристаллической структурой майенита состава  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C12A7}$ ) вызывает большой интерес исследователей ввиду необычных физических и химических свойств, в том числе для использования в качестве катализатора и носителя, в частности для процессов окисления и синтеза аммиака. Он имеет стабильный катионный каркас  $[\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}]^{2+}$  и подвижную анионную подрешетку  $2\text{X}^-$ , где в качестве  $\text{X}^-$  могут выступать ионы  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , а также такие активные частицы, как  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}_2^-$  или даже свободные электроны. Обычно для синтеза материалов на основе майенита используются методики, включающие прокалку при высоких температурах, что приводит к спеканию с падением удельной поверхности. Целью настоящей работы было сравнение различных методик синтеза и разработка подходов к получению нанокристаллического майенита с высокой удельной поверхности после прокалки при умеренных температурах.

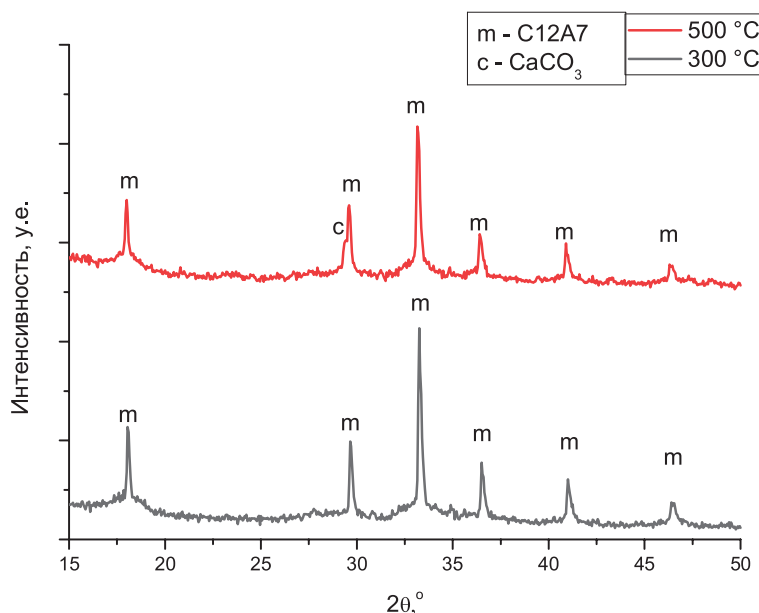
Ранее нами были предложены методики получения нанокристаллического майенита путем добавления  $\text{CaO}$  к водной суспензии  $\text{AlOOH}$  и путем синтеза аэрогелей из смеси алкоксидов кальция и алюминия [1]. Однако при проведении синтеза по этим методам в полученных материалах неизбежно присутствовали примеси других фаз. В данной работе было продолжено совершенствование этих методик с целью получения чистой фазы майенита, и были изучены возможности применения золь-гель метода с использованием эпоксипропана и метода Пекини для синтеза нанокристаллического майенита.

Обнаружено, что ключевым интермедиатом при синтезе майенита в водной суспензии является двойной гидроксид катоит состава  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ . Его разложение приводит к образованию майенита и гидроксида кальция согласно реакции (1) уже после прокалки при температуре 300 °С.



Продemonстрировано, что отмывка образовавшейся примеси  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с использованием раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в смеси этиленгликоля и изопропанола позволяет получить нанокристаллический образец с чистой фазой майенита (Рис. 1). При этом удельная поверхность образца после отмывки достигает  $160 \text{ м}^2/\text{г}$ , в то время как у исходного катоита она не превышает  $10 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Ранее нами была предложена методика синтеза аэрогелей майенита из смеси алкоксидов кальция и алюминия [1, 2]. Однако при использовании стехиометрического количества воды в синтезированных образцах присутствовали лишь незначительные количества майенита. В случае 5-кратного избытка воды по сравнению со стехиометрическим количеством фаза майенита наблюдалась сразу после сушки в автоклаве [1].



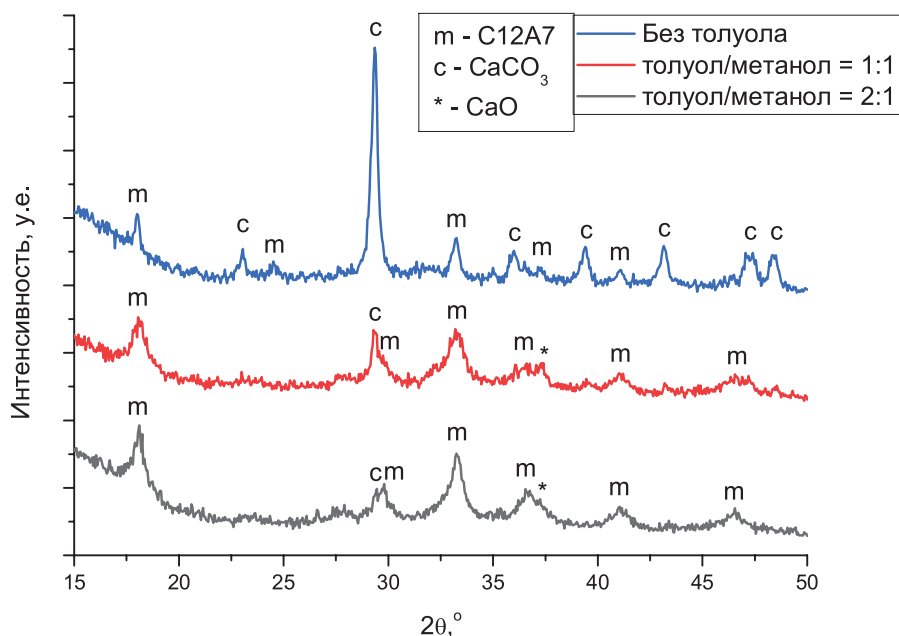
**Рис. 1.** Фазовый состав образца майенита после отмывки в растворе  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и прогрева при 300 и 500 °С.

В настоящей работе было показано, что добавка толуола в объемном соотношении толуол/метанол = 2:1 при проведении гидролиза смеси алкоксидов кальция и алюминия пятикратным избытком воды позволяет получить практически чистую фазу нанокристаллического майенита с удельной поверхностью достигающей  $110 \text{ м}^2/\text{г}$  после сушки на воздухе или в автоклаве и последующей прокалки при 500 °С (Рис. 2).

Было изучено влияние мольного отношения воды и эпоксипропана в процессе гидролиза и образования геля в растворах в изопропаноле, содержащего нитрат кальция и нитрат или изпропоксид алюминия в стехиометрическом соотношении, соответствующем фазе майенита, на фазовый со-

става продуктов термической обработки. При этом не наблюдалось прямой корреляции между количеством вводимого эпоксипропана и составом образующихся твердых фаз. Экспериментально установлено формирование фаз C5A3, C3A, CA и CaO после прокалики при температуре 900 °С, тогда как фаза майенита наблюдалась лишь в незначительном количестве.

При изучении влияния изменения содержания воды в растворе при постоянной концентрации эпоксипропана было выявлено, что увеличение количества добавляемой воды не способствует росту массовой доли фазы C12A7, однако сопровождается снижением относительного содержания фазы CaO. Наибольшее содержание фазы C12A7 (около 80 %) наблюдается при использовании изопропилата алюминия и нитрата кальция в качестве предшественников и добавлении эпоксипропана. При этом формирование фазы майенита происходит только при прокалке при 900 °С.



**Рис. 2.** Фазовый состав аэрогелей, синтезированных с использованием различной концентрации толуола, и прокаленных при 500 °С

В целом, по итогам проведенных исследований можно сделать вывод, что синтез катиота в водной среде с последующей прокалкой и отмывкой примеси  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  или CaO с помощью раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в метаноле или в смеси этиленгликоля и изопропанола представляется наиболее перспективным способом получения высокодисперсного майенита с высокой удельной поверхностью для использования в качестве носителя катализаторов.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 25-23-00455).*

## Литература

- [1] Шуваракова Е.И., Бедило А.Ф., Кенжис Р.М., Ильина Е.В., Герус Ю.Ю. // Химическая физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 20-29.
- [2] Ilyina E.V., Bedilo A.F., Cherepanova S.V., Gerus Y.Y., Shuvarakova E.I., Vedyagin A.A. // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2022. V. 104. P. 259-266.

# SYNTHESIS AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{WO}_6$ ( $x = 0.2, 0.5, 0.8$ ) COMPLEX OXIDES

**Belousov A.S., Parkhacheva A.A., Balykina E.A., Suleimanov E.V.**

*Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia*

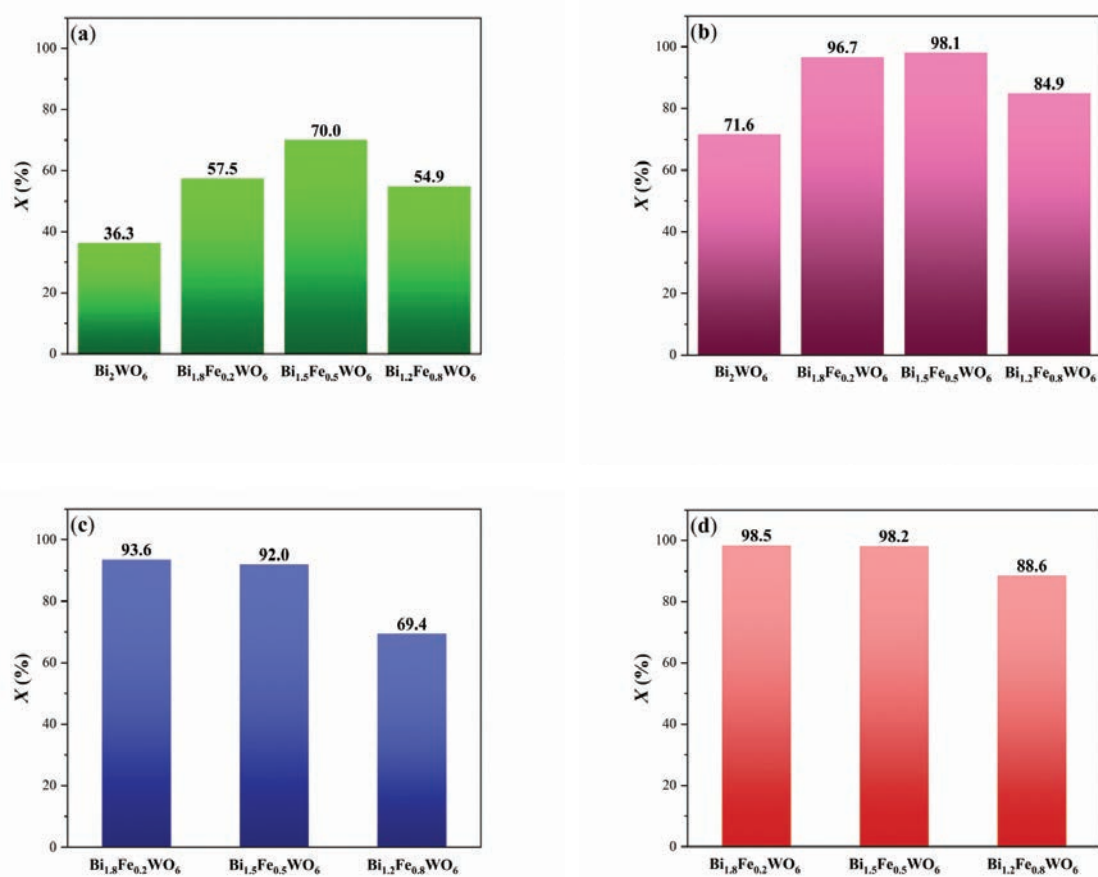
*E-mail: belousov@ichem.unn.ru*

In recent years, bismuth tungstate ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ) has been extensively studied in various photocatalytic reactions (degradation of organic pollutants, water splitting,  $\text{CO}_2$  reduction, *etc.*). However, the band gap value for  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  is relatively large ( $E_g = 2.8\text{--}2.9\text{ eV}$ ), which does not allow the full use of the solar spectrum for photocatalysis and leads to poor photoactivity.

In this work, the modification of bismuth tungstate by introducing iron cations was investigated to improve the optical and photocatalytic properties. The  $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{WO}_6$  ( $x = 0.2, 0.5, 0.8$ ) heterogeneous photocatalysts were synthesized by co-precipitation method and tested in the degradation of methylene blue (MB) and levofloxacin (LFX). The structure of the obtained compounds was confirmed using X-Ray diffraction analysis. The optical characteristics of the samples were determined using diffuse reflectance spectroscopy. It was found that an increase in the iron content leads to a decrease in the band gap value. In particular, the following band gap values were calculated: 2.90 eV for  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , 2.66 eV for  $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{WO}_6$ , 2.38 eV for  $\text{Bi}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{WO}_6$ , and 2.12 eV for  $\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{WO}_6$ .

The degradation of organic pollutants (MB and LFX) in an aqueous solution was carried out under the following conditions: the initial concentration of organic pollutants was  $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , the concentration of the photocatalyst was  $1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , a 30 W LED lamp as the visible light source. The experiments were also conducted in the presence and absence of hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Fig. 1 shows the degree of removal of organic compounds in the presence of the synthesized photocatalysts.

As shown in Fig. 1, introducing the Fe cations into the  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  structure improves the photocatalytic activity in the photodegradation of MB (Fig. 1(a)) and LFX (Fig. 1(c)) under visible light irradiation. It can be noted that the  $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{WO}_6$  and  $\text{Bi}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{WO}_6$  photocatalysts are characterized by higher activity in the degradation of LFX, leading to its almost complete removal (Fig. 1(c)). However, a further increase in the iron content (the  $\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{WO}_6$  sample) leads to a significant decrease in the removal of organic pollutants. Adding  $\text{H}_2\text{O}_2$  to the reaction mixture allows to significantly increase the degree of removal of MB (Fig. 1(b)) and LFX (Fig. 1(d)) due to the additional formation of highly active hydroxyl radicals ( $\bullet\text{OH}$ ). Thus, the obtained results seem to be attractive and might be used to create effective materials for the degradation of organic compounds in wastewater.



**Fig. 1.** (a, b) Removal rate of methylene blue without and with addition of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , respectively. (c, d) Removal rate of levofloxacin without and with the addition of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , respectively.

*This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FSWR-2023-0024).*

# ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА НА АКТИВНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Bi}_2\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$ И $\text{Bi}_2\text{W}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_6$ В ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОМ ОБЕССЕРИВАНИИ

Белоусов А.С., Зирина Н.Д., Пархачева А.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород, Россия

E-mail: belousov@ichem.unn.ru

Фотокаталитическое обессеривание представляет собой перспективный метод получения высококачественных моторных топлив с низким содержанием серы из-за существенных недостатков традиционной технологии гидрообессеривания, которая проводится в жестких условиях (350–450 °С, 30–50 атм) в присутствии катализаторов на основе оксида алюминия с импрегнированными молекулами кобальта и молибдена.

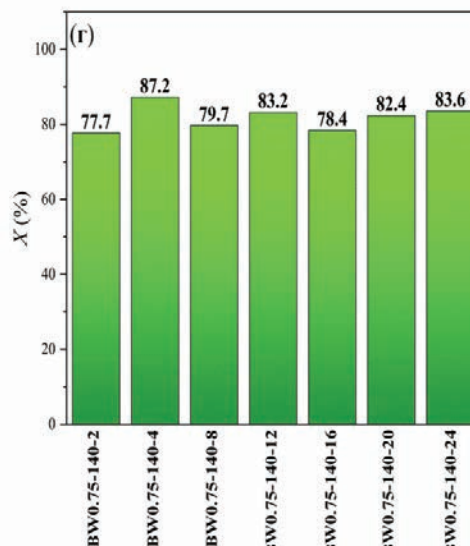
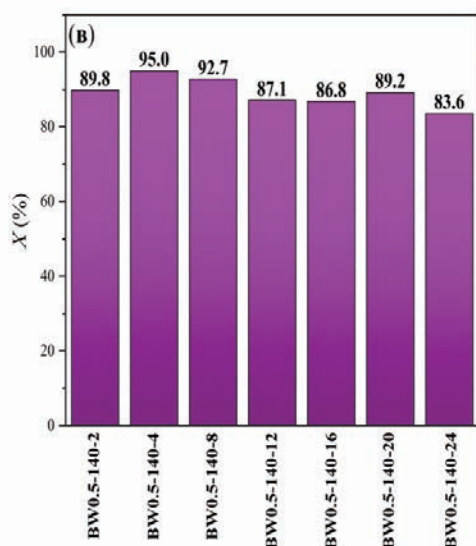
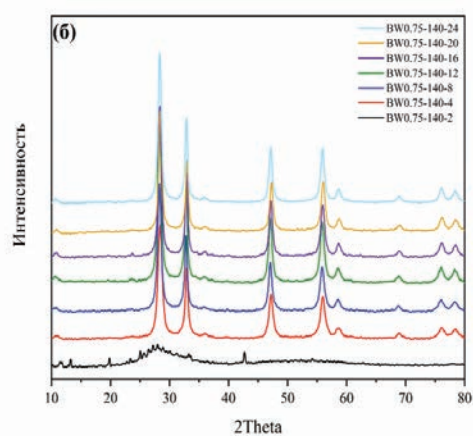
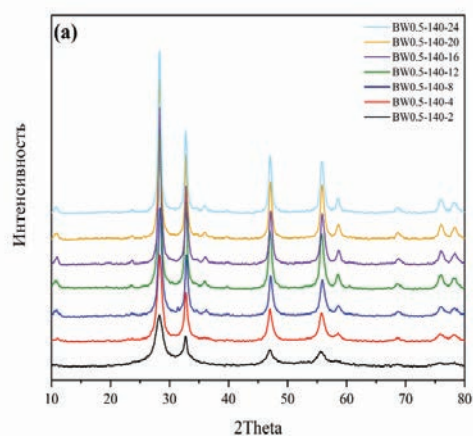
Данное исследование направлено на исследование влияния продолжительности гидротермального синтеза твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$  и  $\text{Bi}_2\text{W}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_6$  в разложении серосодержащих органических соединений в углеводородах. Твердые растворы  $\text{Bi}_2\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$  и  $\text{Bi}_2\text{W}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_6$  синтезировали гидротермальным методом с использованием в качестве исходных реагентов нитрата висмута  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , вольфрамата натрия  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и молибдата натрия  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Расчетные количества исходных реагентов предварительно перемешивали в стехиометрическом соотношении в 30 мл дистиллированной воды в течение 1 ч, после чего помещали в реактор-автоклав с тефлоновым вкладышем объемом 50 мл и выдерживали при температуре 140 °С в течение 2–24 ч. Полученные порошки отмывали несколько раз этанолом и водой, центрифугировали и сушили при температуре 80 °С в течение 12 ч. Твердые растворы были промаркированы как BW0.5-140- $X$  и BW0.75-140- $X$  (где  $X$  – продолжительность гидротермального синтеза).

Эксперименты по определению активности твердых растворов BW0.5-140- $X$  и BW0.75-140- $X$  в фотокаталитическом обессеривании проводили при температуре 30 °С и следующих условиях: исходная концентрация серы – 200 ppm, модельное серосодержащее соединение – дибензотиофен (ДБТ), модельный углеводород –  $n$ -додекан (30 мл), растворитель-экстрагент – ацетонитрил (15 мл), количество фотокатализатора – 200 мг, окислитель – 30 %-ный раствор пероксида водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), продолжительность



процесса – 240 мин, источник видимого света – светодиодная лампа мощностью 30 Вт.

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$  и  $\text{Bi}_2\text{W}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_6$ , синтезированных гидротермальным методом при 140 °С и при разном времени представлены на рисунках 1(а, б). На представленных рентгенограммах обнаруживаются пики при 28.4°, 32.9°, 47.2°, 55.9°, 58.6° и 76.0°, которые характерны для структуры перовскита. Можно также отметить, что интенсивность дифракционных пиков увеличивается с ростом продолжительности гидротермального синтеза в диапазоне 2–24 ч, что связано с ростом кристалличности образцов.



**Рис. 1.** Рентгенограммы твердых растворов (а)  $\text{Bi}_2\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$  и (б)  $\text{Bi}_2\text{W}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_6$ , синтезированных при 140 °С и разной продолжительности. Влияние времени гидротермальной реакции на фотокаталитическую активность (в)  $\text{Bi}_2\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$  и (г)  $\text{Bi}_2\text{W}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_6$ .

На рисунках 2(в, г) представлено сравнение фотокаталитической активности твердых растворов, полученных при различном времени гидротермальной реакции, в удалении ДБТ из модельного топлива. Было установлено, что образцы BW0.5-140-4 и BW0.5-140-8 обеспечивают наибольшую степень удаления ДБТ, превышающую 90 %. Таким образом, полученные результаты могут быть использованы для разработки альтернативной технологии обессеривания с получением углеводородов с концентрацией серы до 20 ppm, что полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым в настоящее время к моторным топливам.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSWR-2023-0024).*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ $\text{Ni}_x\text{Cu}_{(1-x)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ В КАЧЕСТВЕ ТВЕРДЫХ СОРБЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПОТОКОВ ОТ ПРИМЕСНЫХ КОЛИЧЕСТВ КИСЛОРОДА**

**Бородаевский М.М.<sup>1,2</sup>, Дубинин Ю.В.<sup>1</sup>, Яковлев В.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», Россия, Новосибирск, E-mail: mbm@catalysis.ru.

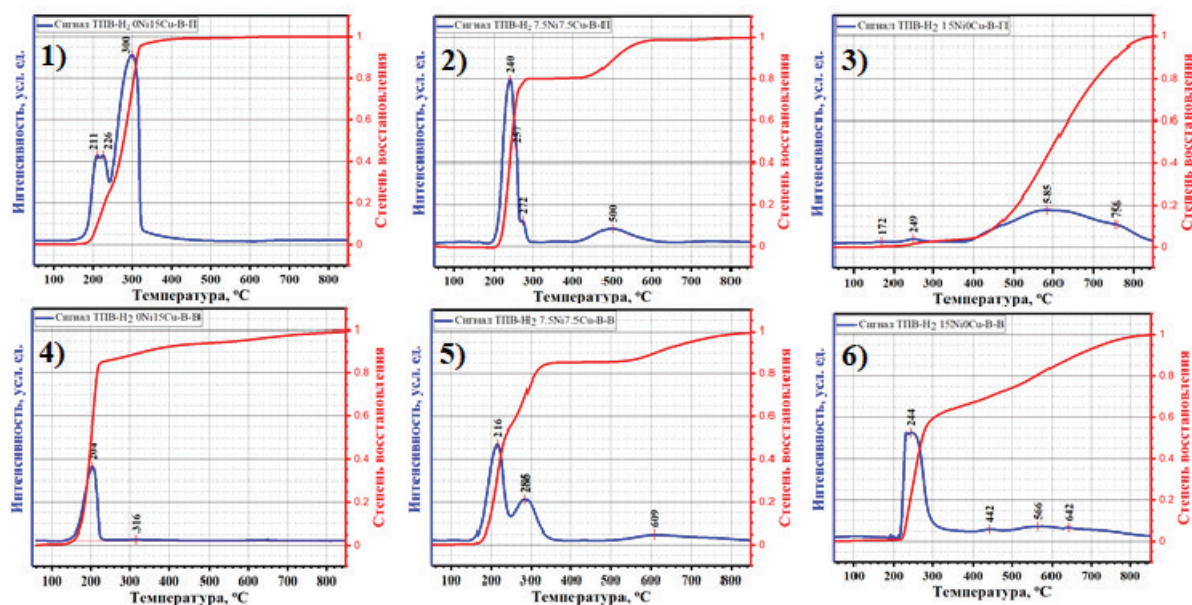
<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», Россия, Новосибирск, E-mail: m.borodaevskii@g.nsu.ru

Задача очистки газовых потоков от примесных количеств кислорода встречается во многих отраслях химической промышленности. Содержание кислорода контролируется при производстве водорода, гелия, а также других газов. Кроме того, примесь кислорода является опасным загрязнителем при транспортировке газовых углеводородных смесей, так как большое его содержание может приводить к преждевременной деградации ис-

пользуемых трубопроводов, что приводит к потерям ценного сырья, а также выделению мощного парникового газа в атмосферу в случае транспортировки метана (метан обладает в ~24 раза более сильным парниковым эффектом, по сравнению с углекислым газом) [1]. По этой причине важной задачей является разработка эффективных методов удаления кислорода, в частности, из газовых углеводородных смесей.

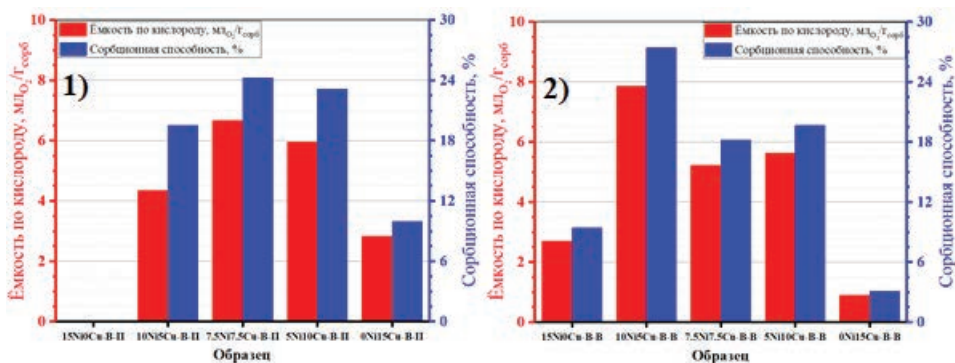
На сегодняшний день наиболее распространенным подходом к удалению кислорода является каталитическое окисление, при котором часть транспортируемого газа окисляется при ~350 °С на палладиевых катализаторах. Данный процесс требует больших энергозатрат, связанных с нагревом большого объема газа (~30000 м<sup>3</sup>/час) до высоких температур. По этой причине более перспективной альтернативой является использование твердых сорбентов на основе систем М/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (М – переходные металлы), способных работать при низких температурах. Использование в таких системах γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве инертного носителя обеспечивает высокую формуемость, а также позволяет получить термически стабильные частицы активного компонента малого размера (~10-20 нм), равномерно распределенного на поверхности, что обеспечивает высокую активность сорбентов. В качестве активного компонента может быть использован никель, ввиду его низкой стоимости и высокой скорости поглощения кислорода. Однако в ходе термической обработки предшественников сорбентов Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдается образование нереакционноспособных форм никеля в виде твердого раствора NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и шпинели NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, характеризующихся высокими температурами восстановления (500-800 °С в отличие от 200-400 °С для чистого NiO), что существенно усложняет стадию регенерации используемых твердых сорбентов. Образование тяжело восстанавливаемых форм оксида никеля может быть нивелировано путем проведения предобработки предшественника в токе водорода [2], либо путем добавления второго активного компонента (Cu) [3].

В ходе исследования было изучено влияние метода синтеза, состава и стадии термической обработки на температуру восстановления и сорбционную способность получаемых твердых сорбентов кислорода М/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (М=Ni, Cu). Полученные образцы были проанализированы методами рентгенофазового анализа (РФА), температурно-программируемого восстановления в токе водорода (ТПВ-H<sub>2</sub>), а также импульсного титрования кислородом (ИХ-O<sub>2</sub>). Несколько полученных образцов были также испытаны в проточных условиях для изучения времени защитного действия предложенных систем и динамики изменения концентрации кислорода на выходе из адсорбера.



**Рис. 1.** Графики ТПВ- $\text{H}_2$  для серии твердых сорбентов  $\text{Ni-Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . 1-3) Серия прокаленных сорбентов  $\text{Ni}_x\text{-Cu}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $x=15; 7.5; 0$  масс %,  $y=0; 7.5; 15$  масс %); 4-6) Серия восстановленных сорбентов  $\text{Ni}_x\text{-Cu}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $x=15; 7.5; 0$  масс %,  $y=0; 7.5; 15$  масс %)

Результаты анализа ТПВ- $\text{H}_2$  (рис. 1) показали, что проведение прямого восстановления в токе водорода способствует образованию большего количества легковосстанавливаемого оксида никеля ( $\text{NiO}$ ), в то время как синтез сорбентов  $\text{Ni-Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  приводит к образованию значительного количества свободных форм  $\text{NiO}$  и  $\text{CuO}$  независимо от метода термической обработки (прокалка на воздухе и прямое восстановление в токе водорода).



**Рис. 2.** Результаты импульсной хемсорбции  $\text{O}_2$  для двух серий твердых сорбентов кислорода. 1) Серия прокаленных сорбентов  $\text{Ni}_x\text{-Cu}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $x:y = 3:0; 2:1; 1:1; 1:2; 0:3; x+y = 15$  м. %); 2) 1) Серия восстановленных сорбентов  $\text{Ni}_x\text{-Cu}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $x:y = 3:0; 2:1; 1:1; 1:2; 0:3; x+y = 15$  м. %)



Образцы, содержащие большее количество легковосстанавливаемых оксидных форм, также проявляют большее значение сорбционной ёмкости по сравнению с сорбентами, содержащими большое количество твердого раствора и шпинели (рис. 2).

Во всех представленных случаях сорбционная способность смешанных образцов Ni-Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оказалась выше аналогичных значений для индивидуальных образцов Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Таким образом в исследуемом процессе наблюдается синергитический эффект между никелем и медью. Можно предположить, что в получаемых сорбентах никель отвечает за высокую скорость поглощения кислорода из газовой смеси, в то время как медь обеспечивает низкие температуры восстановления сорбента.

*Работа была выполнена при финансовой поддержке Министерства Науки и Образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0038).*

### Литература

- [1] *Mohajan H.K.* Dangerous Effects of Methane Gas in Atmosphere // International Journal of Economic and Political Integration – 2012 – Т.2 – №1 – С.3-10;
- [2] *Bartholomew C.H., Farrauto R.J.* Chemistry of Nickel-Alumina Catalysts // Journal of Catalysis – 1976 – Т.45 – С.41-53;
- [3] *Naghsh A.R., Xu Z., Etsell T.H.* Coprecipitation of Nickel-Copper-Aluminum Takovite as Catalyst Precursors for Simultaneous Production of Carbon Nanofibers and Hydrogen // Chemistry of Materials – 2005 – Т.17 – №4 – С.815-821.

## **АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ПОГЛОТИТЕЛЯХ РАЗЛИЧНОГО ТИПА**

**Божко А.А., Алехина М.Б.**

*ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Россия, г. Москва. E-mail: mbalekhina@yandex.ru.*

Сточные воды содержат загрязнения как неорганического, так и органического происхождения. С неорганическими загрязнениями эффективно справляются механические и биологические фильтры очистных сооружений, однако эти фильтры не обеспечивают должный уровень очистки



от растворенных органических веществ. Особую обеспокоенность природоохранных регулирующих органов вызывают сбросы сточных вод, содержащих красители. Важно отметить, что в настоящее время известно более 100 тысяч коммерческих красителей, а их ежегодное производство превышает 700 тысяч тонн [1]. Согласно последним данным, эта цифра будет только увеличиваться.

Красители часто являются наиболее сложными для очистки веществами. Технология биологической очистки, например, удаляет значительное количество органического содержимого, но она неэффективна при удалении красителей и генерирует большое количество ила. Аналогичным образом, коагуляция/флокуляция, усовершенствованное окисление и мембранная фильтрация эффективны, но, как правило, ограничены высокими эксплуатационными расходами. Одним из эффективных физических процессов для обесцвечивания текстильных сточных вод является адсорбционный метод [2-4]. В технологических схемах, как правило, используют сочетания физических, химических и биологических методов очистки сточных вод, характеризующихся высокими концентрациями органических соединений, для нивелирования недостатков отдельных процессов.

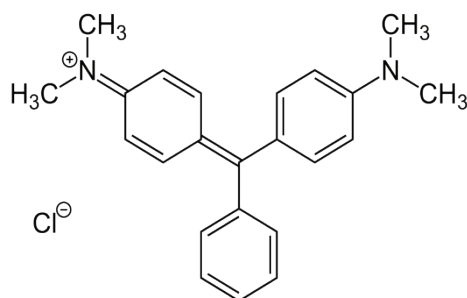
Целью данной работы было сравнить адсорбционные свойства сорбентов разных типов по отношению к органическому красителю и рассмотреть возможность применения недорогих, но эффективных материалов, которые доступны на местном уровне, вместо дорогостоящих коммерческих аналогов.

Одним из таких материалов является природный диатомит. Этот адсорбент представляет собой опал-кристобалитовую породу, состоящую из диатомового ила, глинистой и песчано-алевритовой фракций. Его пористая структура, низкая плотность и большая площадь поверхности обеспечивают высокую сорбционную и фильтрующую активность [5,6].

В исследовании был использован диатомит Инзенского месторождения, представляющий собой серый порошок с желтоватым оттенком. Удельная поверхность диатомита составила 31,5 м<sup>2</sup>/г, а в объеме его сорбирующих пор преобладали мезопоры со средним диаметром 3,9 нм. Эти характеристики были определены в Центре коллективного пользования имени Д.И. Менделеева.

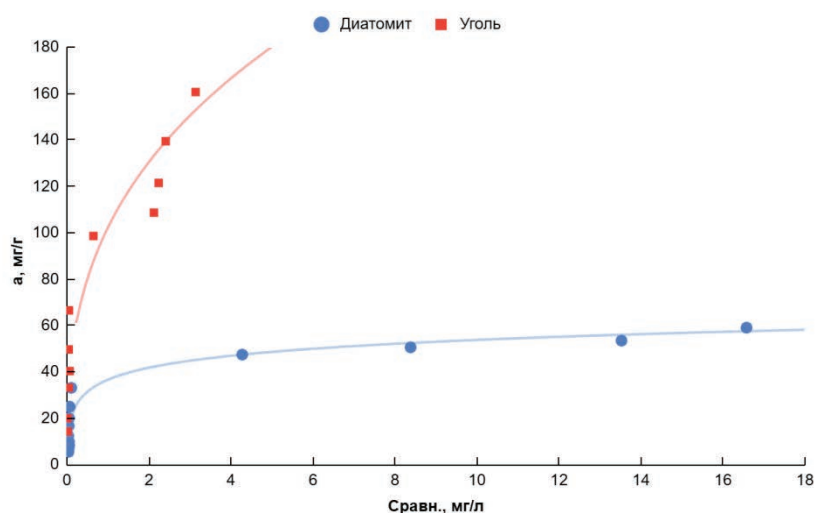
Для сравнения были выбраны следующие материалы: уголь активный древесный дробленый марки БАУ-А, соответствующий требованиям ГОСТ 6217-74, произведенный АО «Сорбент», г. Пермь; а также кварцевый песок с удельной поверхностью 0,093 м<sup>2</sup>/г. Все использованные сорбенты имели размер частиц 0,25-0,50 мм.

Для моделирования растворов сточных вод был выбран основной краситель малахитовый зеленый (C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>ClN<sub>2</sub>). Его структурная формула представлена на рис. 1.



**Рис. 1.** Структурная формула красителя малахитового зеленого

Были получены изотермы адсорбции малахитового зеленого при 20 °С (рис. 2).



**Рис. 2.** Изотермы адсорбции малахитового зеленого на порошковом диатомите и активированном угле БАУ-А при 20 °С

Перед проведением эксперимента адсорбенты прокаливали в муфельной печи: БАУ-А при 105 °С, диатомит и кварцевый песок при 200 °С. 100 мл водного раствора красителя с концентрацией 0,1 г/л заливали в колбы с навесками адсорбентов, встряхивали системы с помощью шейкера и при комнатной температуре выдерживали до установления равновесия. После фильтрации и центрифугирования растворов определяли остаточную концентрацию красителя в растворе с помощью спектрофотометра. Ошибка определения концентрации составила 10 %.

Выбор диапазона концентрации связан с тем, что сорбционные фильтры используют как финишный этап очистки, когда содержание органики в растворе не превышает 100 мг/л.

Результаты эксперимента показали, что величина адсорбции малахитового зеленого на кварцевом песке составила 3-4 мг/г. Очевидно, что песок можно применять только в качестве механического фильтра.

Значения равновесной величины адсорбции красителя на природном диатомите в исследованном диапазоне концентраций находились в диапазоне 40-50 мг/г.

Как и ожидалось, активированный уголь БАУ-А продемонстрировал наилучшие результаты, его равновесная емкость была в 3-4 раза выше, чем равновесная емкость диатомита при одном и том же значении концентрации.

В схемах очистки воды часто используют интегрирование песчаной фильтрации с адсорбцией на активированном угле. Если инзенский диатомит будет использован в качестве фильтрующего материала вместо песка, то он одновременно с фильтрованием будет работать как адсорбент, в результате чего часть содержащихся в воде красителей будет поглощена на диатомите, нагрузка на адсорбер с активированным углем существенно уменьшится и срок его службы будет значительно больше.

## Литература

- [1] *Yagub, M.T.* Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. / M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang // *Adv Colloid Interface Sci.* 2014. Vol. 209. pp. 172-184.
- [2] *Hethnawi, A.* Polyethylenimine-functionalized pyroxene nanoparticles embedded on Diatomite for adsorptive removal of dye from textile wastewater in a fixed-bed column / A. Hethnawi, N.N. Nassar, A.D. Manasrah, G. Vitale // *Chemical Engineering Journal.* 2017. Vol. 320. pp. 389-404.
- [3] *El-Bendary, M.A.* Efficient malachite green biodegradation by *Pseudomonas plecoglossicida* MG2: process optimization, application in bioreactors, and degradation pathway / M.A. El-Bendary, M.E. Fawzy, M. Abdelraof et al. // *Microbial Cell Factories.* 2023. Vol. 22. No. 1. 192.
- [4] *Джубари, М.К.* Методы удаления пигментов из сточных вод / М.К. Джубари, Н.В. Алексеева, Г.И. Базияни, В.С. Таха // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.* 2021. Т. 332, № 7. С. 54-64.
- [5] *Убаськина, Ю.А.* Адсорбция катионов и анионов органических соединений на поверхности диатомита / Ю.А. Убаськина, Ю.А. Коростелева // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова.* 2016. № 10. С. 172-178.
- [6] *Шайхиев, И.Г.* Исследование диатомита для очистки маслосодержащих вод / И.Г. Шайхиев, Ю.А. Суянгулова // *Вестник Казанского технологического университета.* 2013. Т. 16, № 14. С. 90-92.

## **СИНТЕЗ ЦЕОЛИТА RHO: РОЛЬ ОРГАНИЧЕСКОГО ТЕМПЛАТА И ВНЕКАРКАСНЫХ КАТИОНОВ В СЕЛЕКТИВНОЙ СОРБЦИИ CO<sub>2</sub>**

**Бразовская Е.Ю., Беляева К.А.**

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Петербургский институт ядерной физики им. И.В. Константинова, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Санкт-Петербург, Россия, E-mail: Brazovskaya.ics@gmail.com*

Природный газ, основным компонентом которого является метан (CH<sub>4</sub>), играет ключевую роль в мировой энергетике. Однако его использование требует очистки от углекислого газа (CO<sub>2</sub>). Кроме того, улавливание CO<sub>2</sub> приобретает особую значимость в контексте глобальных усилий по сокращению выбросов парниковых газов. Традиционные методы очистки, такие как аминовая абсорбция, обладают высокой энергоемкостью, что стимулирует поиск более эффективных решений.

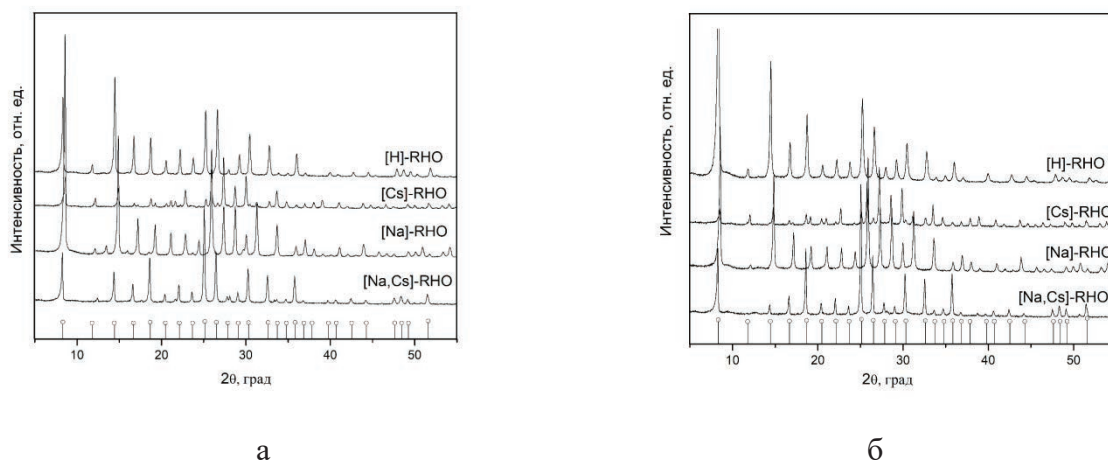
Перспективным направлением является использование микропористых адсорбентов, в частности цеолитов, обеспечивающих селективное поглощение CO<sub>2</sub> благодаря оптимальному соотношению размера пор и адсорбционной способности. Среди них выделяется цеолит RHO, демонстрирующий высокую эффективность в разделении газовых смесей CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> за счет 8-кольцевых сдвоенных входных окон, пропускающих молекулы CO<sub>2</sub> (0,33 нм), но ограничивающих диффузию более крупных молекул CH<sub>4</sub> (0,38 нм) и N<sub>2</sub> (0,36 нм). Важными преимуществами RHO являются значительная емкость адсорбции, стабильность при различных условиях и возможность модификации для повышения селективности.

Несмотря на очевидные преимущества, широкое внедрение цеолита RHO сдерживается необходимостью оптимизации синтеза для промышленного масштаба. Дальнейшие исследования в этом направлении могут способствовать разработке энергоэффективных и экономически выгодных технологий очистки природного газа, что имеет значение как для энергетики, так и для экологии.

Таким образом, целью работы является исследование влияния различных подходов к синтезу на формирование структуры цеолита RHO, а также изучение роли органического темплата и внекаркасных катионов в регулировании его адсорбционных свойств по отношению к CO<sub>2</sub>.

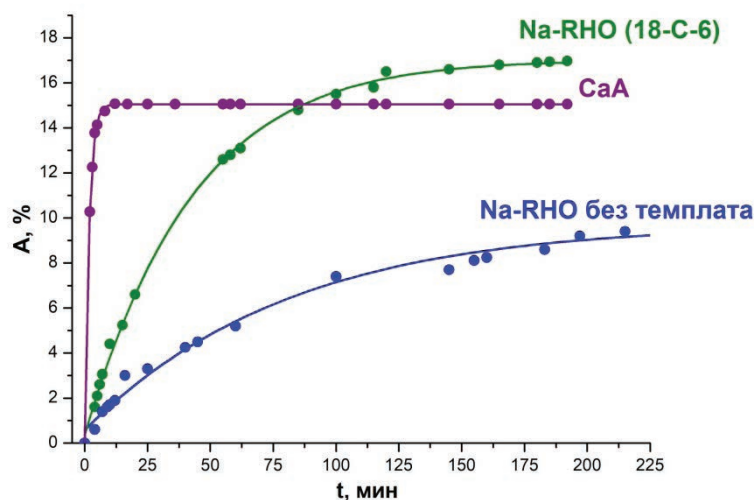
В качестве объектов исследования были использованы образцы цеолита RHO, синтезированные гидротермальным способом с использованием ор-

ганического темплата и без него. Также цеолит RHO был получен методом паровой конверсии сухого геля. Для оценки влияния внекаркасных катионов на адсорбционные свойства RHO по отношению к  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$  были получены различные катионные формы цеолита RHO (Na,Cs-, H,Cs-, Na-, Cs-), рентгеновские дифрактограммы которых представлены на рис. 1.



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы цеолита RHO, синтезированного с краун-эфиром – а; без органического темплата – б

По результатам измерений изотерм адсорбции  $\text{N}_2$  при 77 К и  $\text{CO}_2$  при 303 К были отобраны  $\text{Na}^+$ -формы цеолита RHO для оценки их адсорбционной способности по отношению к  $\text{CO}_2$ . Для сравнения на рис. 2 представлены данные по адсорбции на коммерческом цеолите CaA. Результаты исследова-



**Рис. 2.** Кинетические кривые адсорбции  $\text{CO}_2$ .



ния показали, что, несмотря на более быструю кинетику адсорбции на цеолите СаА, активность Na-RHO выше. Это делает Na-RHO перспективным материалом для адсорбции CO<sub>2</sub>.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-79-00040, <https://rscf.ru/project/24-79-00040/>*

## **ПОЛУЧЕНИЕ, КИСЛОТНОСТЬ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СИНТЕТИЧЕСКИХ МОНТМОРИЛЛОНИТОВ В ИЗОМЕРИЗАЦИИ $\alpha$ -ПИНЕНА**

**Бразовская Е.Ю.<sup>1</sup>, Сидоренко А.Ю.<sup>3</sup>, Беляева К.А.<sup>1</sup>, Аликина Ю.А.<sup>1</sup>,  
Омаров Ш.О.<sup>2</sup>, Голубева О.Ю.<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup>НИЦ “Курчатовский институт”-ПИЯФ-ИХС, г. Санкт-Петербург,  
наб. Макарова, д. 2, Россия, E-mail: Brazovskaya.ics@gmail.com*

*<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт,  
Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А*

*<sup>3</sup>Институт химии новых материалов НАН Беларуси, 220141, г. Минск,  
ул. Ф.Скорины, 36*

В настоящее время производство ценных химических веществ с высокой добавленной стоимостью из растительного сырья представляет значительный научный и практический интерес [1]. Например, при кислотно-каталитической изомеризации  $\alpha$ -пинена – основного компонента скипидара и побочного продукта целлюлозно-бумажного производства – образуется ряд соединений, преимущественно камфен и лимонен, которые широко применяются в тонком органическом синтезе, в частности при получении душистых соединений. В промышленности эту реакцию обычно проводят на модифицированном титановом катализаторе, однако он обладает рядом недостатков, таких как низкая активность и нестабильность [2].

Монтмориллониты (МТ) перспективны в качестве катализаторов для данного процесса. Однако природные МТ имеют ряд недостатков, включая изменчивость состава, структуры и свойств поверхности, что затрудняет контроль над их каталитической активностью.

Для устранения этих ограничений были синтезированы слоистые силикаты со структурой монтмориллонита, в которых проводилось изоморфное замещение атомов магния в октаэдрических слоях на алюминий в широком диапазоне составов  $(\text{Na}_{2x}[\text{Al}_{2(1-x)}\text{Mg}_{2x}]\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ , где  $0 < x < 1$ ). Управляя степенью изоморфного замещения и условиями синтеза, можно регулировать химический состав, пористо-текстурные характеристики и свойства поверхности полученных материалов, что позволяет исследовать их влияние на каталитическую активность МТ в реакции изомеризации  $\alpha$ -пинена.

Результаты химического анализа (табл. 1) подтверждают, что были получены образцы с различной степенью замещения  $\text{Mg}^{2+}$  на  $\text{Al}^{3+}$ , а также с отличающейся удельной поверхностью и объёмом пор. В ряду  $\text{Al}_{0.5}$ – $\text{Al}_{1.0}$ – $\text{Al}_{1.8}$  наблюдается закономерное снижение удельной поверхности и общей пористости по мере увеличения содержания оксида алюминия.

Все образцы без кислотной активации проявляют активность, давая камфен в качестве основного продукта с селективностью около 50 %, что сопоставимо с результатами, полученными на коммерческом монтмориллоните К-10. Также была установлена зависимость между составом образцов и изменением их общей кислотности. Общая кислотность (мкмоль/г) исследуе-

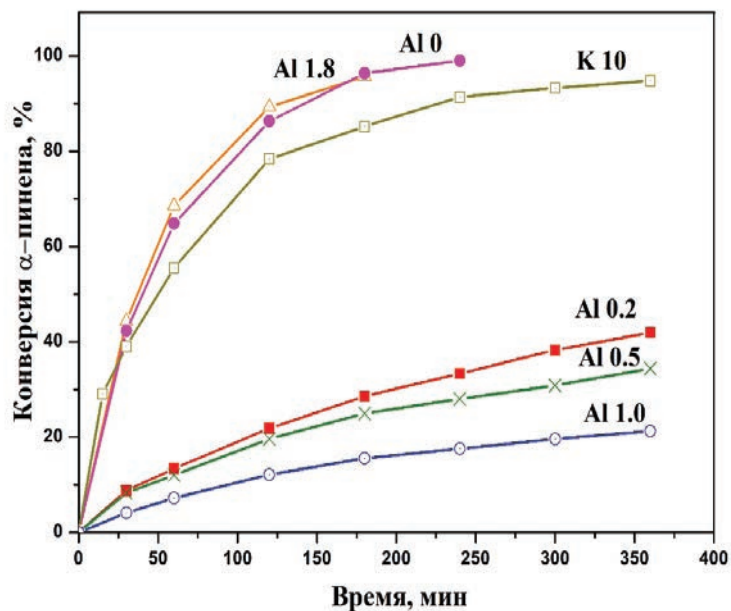
**Таблица 1.** Химический состав и пористо-текстурные характеристики исследуемых образцов

Обозначение образца	Поверхностный заряд $x$	Химический состав, масс. %				П.п.п, %	$S_{\text{уд}}^*$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}^*$ , $\text{см}^3/\text{г}$
		$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$			
Al0	1	55.6	-	31.5	-	11.5	306.0	0.26
Al0.2	0.9	58.1	5.3	18.3	3.5	14.8	326.5	0.35
Al0.5	0.75	56.0	12.1	13.7	3.5	14.7	120.2	0.13
Al1.0	0.5	51.1	22.1	9.3	3.5	14.0	111.5	0.12
Al1.8	0.1	58.2	24.6	2.6	1.5	13.1	75.5	0.14

**Табл. 2.** Кислотные свойства монтмориллонитов по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина

Образец	Концентрация кислотных центров, мкмоль/г						сумма
	Бренстедовские			Льюисовские			
	Слабые	Средние	Сильные	Слабые	Средние	Сильные	
Al 0	1.5	0.8	0	65.8	34,1	64.2	166.4
Al 0.2	1.1	6.1	7.0	131.8	29	17.5	192.5
Al 0.5	3.0	5.5	5.6	73.7	15	17.9	117.7
Al 1.0	0.1	31.0	4.6	77.1	20,1	13.5	118.5
Al1.8	0.8	10.01	21.3	11.5	4,4	14.0	62.1
K10	8.6	25.1	18.2	39.7	4,7	24.8	121.1

мых образцов (табл. 2), определённая по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина, уменьшается по мере увеличения содержания алюминия в образцах



**Рис. 1.** Каталитическая активность исследуемых образцов в реакции изомеризации альфа-пинена.

Основными продуктами изомеризации α-пинена на исследованных образцах являются камфен и лимонен (табл. 3), при этом пути протекания реакции очень чувствительны к содержанию Al в катализаторе.

**Табл. 3.** Начальная скорость изомеризации α-пинена и селективность по камфену и лимонену в присутствии монтмориллонитовых катализаторов.

Катализатор	Начальная скорость реакции $r_0$ , ммоль/(г мин)	Время, мин	Селективность по основным продуктам, %		
			Камфен	Лимонен	Общая
Al 0	3.04	45	24.0	44.8	68.8
Al 0.2 <sup>б</sup>	0.63	360	50.0	33.4	83.4
Al 0.5 <sup>в</sup>	0.59	360	52.5	33.3	85.8
Al 1.0 <sup>г</sup>	0.29	360	50.7	32.8	83.5
Al 1.8	3,19	45	51.1	31.8	82.9
K-10 <sup>д</sup>	12.50	50	44.3	32.7	77.0

<sup>а</sup>При конверсии 50 %. Конверсия составляла: <sup>б</sup>41.9; <sup>в</sup>34.4 и <sup>г</sup>21.2 %. <sup>д</sup>1.0 мас. % катализатора.

Таким образом, направленный синтез слоистых алюмосиликатов с заданным набором характеристик открывает широкие возможности разработки новых катализаторов с улучшенными свойствами [3].

### Литература

- [1] *Sánchez-Velandia J.E., Gallego-Villada L.A., Mäki-Arvela P., Sidorenko A., Murzin D.Yu.* // Catal. Rev. V. 67. № 2. 371–496.
- [2] *Golets M., Ajaikumar S., Mikkola J.-P.* // Chem. Rev. 115. 2015. P. 3141–3169.
- [3] *Brazovskaya E.Yu., Sidorenko A.Yu., Khalimonyuk T.V., Alikina Yu.A., Belyaeva K.A., Omarov Sh.O., Dobrodumov A.V., Golubeva O.Yu.* // Langmuir. 2025. V. 41. № 15, P. 9631–9644.

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ГАЛЛУАЗИТА НА АДсорбЦИЮ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В-ГАЛАКТОЗИДАЗЫ

**Булгаков М.И., Атякшева Л.Ф., Касьянов И.А.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Россия, Москва, E-mail: BulhakauiMI@ty.msu.ru*

Адсорбционная иммобилизация ферментов – один из возможных способов получения высокоэффективных и стабильных биокатализаторов. Перспективным адсорбентом для белков и ферментов рассматривают галлуазит (HNT) – природные алюмосиликатные нанотрубки. К настоящему времени адсорбция на галлуазите исследована более чем на двух десятках белков [1], разработаны стабильные биокатализаторы для различного применения, например, для гидролиза целлюлозы [2].

В нашей работе поставлена задача сравнить закономерности адсорбции и каталитические свойства фермента на поверхности нескольких образцов галлуазита, различающихся по своим структурно-геометрическим параметрам. В качестве адсорбтива выбрана  $\beta$ -галактозидаза грибов *Aspergillus oryzae* – фермент, применяемый в промышленном производстве для гидролиза молочного сахара лактозы и синтеза олигосахаридов.

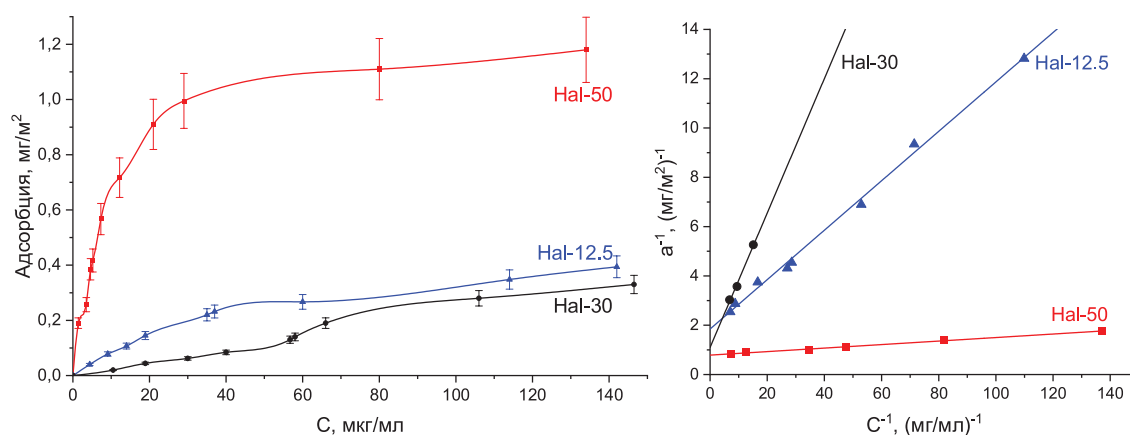
Образцы галлуазита были охарактеризованы комплексом методов анализа: порошковая рентгеновская дифракция (РФА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), термопрограммированная десорбция аммиака (ТПД), низкотемпературная сорбция азота.

Для исследования были взяты несколько образцов галлуазита, данные текстурных параметров которых представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Параметры образцов галлуазита.

Образец	Средний внутренний диаметр, нм	$S_{\text{БЭТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{\text{микро}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\text{пор}}$ , см <sup>3</sup> /г	Величины предельной адсорбции	
					мг/г	мг/м <sup>2</sup>
Hal-50	50	30	2	0.14	36	1.3
Hal-30	30	50	-	0.25	45	0.9
Hal-12.5	12.5	50	7	0.15	23	0.5

Адсорбцию фермента проводили из водных растворов при температуре 6 °С в течение 3 – 5 суток. Величину адсорбции определяли по разнице концентраций фермента до и после окончания адсорбции. Величина десорбции фермента с поверхности галлуазита не достигала 2 %. Полученные изотермы адсорбции в прямых координатах и координатах Ленгмюра приведены на рисунке 1.



**Рис. 1.** Изотермы адсорбции  $\beta$ -галактозидазы на галлуазитах

Исследование показало, что адсорбция фермента в расчёте на единицу поверхности (табл. 1) на галлуазите с внутренним диаметром 50 нм почти вдвое выше, чем на двух других образцах. Такое различие можно объяснить, предположив, что на образце Hal-50 адсорбция белка возможна на внутренней и внешней поверхности нанотрубок. Размер внутренних диаметров нанотрубок других образцов (12.5 и 30 нм) по всей видимости недостаточен для свободного продвижения белка внутрь нанотрубок.



Также можно заметить, что для образцов Hal-50 и Hal-12.5 получены типичные изотермы L-типа, а для Hal-30 изотерма S-типа, что может быть связано как с меньшей кислотностью данного образца HNT, так и с частичной блокировкой ферментом внутренней полости нанотрубок.

Полученные в нашем исследовании результаты по адсорбции белков не укладываются в рамки основной современной концепции адсорбции белков на галлуазите, которая учитывает только лишь взаимодействие зарядов внутренней и внешней поверхности нанотрубок и суммарный заряд поверхности белковой глобулы, тогда как важную роль в адсорбции играют также гидрофобные и ван-дер-ваальсовы взаимодействия, образование водородных связей.

**Таблица 2.** Кинетическая активность и термостабильность образцов галлуазитов.

Состояние фермента	Параметры уравнения Михаэлиса-Ментен		$V_{\text{пов}}/V_{\text{р-р}}, \%$	$k_{\text{эфф}}(59^\circ\text{C}), \text{с}^{-1} \cdot 10^4$
	$K_M, \text{мМ}$	$V_{\text{макс}}, \text{отн.ед./с мг(белка)}$		
Водный р-р	-	-	-	8.3
Буферный р-р	1.1	45.5	100	15.5
Hal-50	2.8	12.5	27.5	2.7
Hal-30	2.8	7.6	16.7	4.0
Hal-12.5	4.8	4.8	10.5	5.5

Адсорбция ферментов на твёрдой поверхности, как правило, сопровождается частичной, а иногда и полной потерей каталитической активности, что в свою очередь сопровождается изменением кинетических параметров ферментативной реакции – константы Михаэлиса ( $K_M$ ) и максимальной скорости ( $V_{\text{макс}}$ ). В таблице 2 приведены полученные нами значения параметров уравнения Михаэлиса-Ментен, характеризующие каталитические свойства  $\beta$ -галактозидазы в реакции гидролиза о-нитрофенил- $\beta$ -D-галактопиранозиды в растворе и на поверхности образцов галлуазита. Как видно из результатов,  $K_M$  для фермента, адсорбированного на поверхности HNT, возрастает в несколько раз по сравнению с ферментом в растворе – от 1.1 до 2.8 – 4.8 мМ.

Адсорбция ферментов обычно также сопровождается частичной потерей их активности. По результатам нашего исследования (табл. 2)  $\beta$ -галактозидаза на поверхности галлуазитов сохраняет 10 – 27 % активности. Наилучший результат получен для образца с максимальным внутренним диаметром нанотрубок (50 нм). Этот результат свидетельствует о влиянии внутренних диаметров нанотрубок не только на величину адсорбции, но и на каталитические свойства  $\beta$ -галактозидазы на поверхности.

Термостабильность адсорбционных слоев ферментов – одно из преимуществ гетерогенных биокатализаторов. Нами исследована термостабильность  $\beta$ -галактозидазы в растворе и на поверхности галлуазитов при температуре 59 °С. Значения эффективных констант скорости инактивации (денатурации) представлены в таблице 2. Полученные результаты свидетельствуют, что на поверхности исследованных образцов галлуазита фермент значительно стабильнее, чем в водном и, особенно, в фосфатном буферном растворе (pH 7.5).

Таким образом, проведённое исследование показало, что величина адсорбции  $\beta$ -галактозидазы, её каталитические свойства и термостабильность на поверхности галлуазита в значительной степени определяется размером внутреннего диаметра нанотрубок. Максимальные величины адсорбции получены на образце галлуазита с небольшой величиной удельной поверхности ( $28 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и максимальным внутренним диаметром нанотрубок (50 нм). Каталитическая активность  $\beta$ -галактозидазы на поверхности этого образца также выше активности на поверхности двух других образцов. Эффективная константа скорости денатурации  $\beta$ -галактозидазы на поверхности Hal-50 ниже в полтора – два раза по сравнению с двумя другими образцами и почти в 5 раз по сравнению с ферментом в буферном растворе (pH 7.5).

*Изучение фазового состава и морфологии образцов галлуазитов выполнено при финансовой поддержке национального проекта «Наука и университеты».*

### Литература

- [1] Атякишева Л.Ф., Касьянов И.А. // Современные молекулярные сита. 2021. Т. 3. № 2. С. 124-143.
- [2] Sillu D., Agnihotri S. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2020. V. 8. P. 900-913.

# **ВОЗДЕЙСТВИЕ ПЛАЗМЫ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ИМПУЛЬСНО-ПЕРИОДИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ НА СОРБЦИОННЫЕ И ФЛОТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТА**

**Бунин И.Ж., Рязанцева М.В., Хабарова И.А.**

*Институт проблем комплексного освоения недр им. академика  
Н.В. Мельникова Российской академии наук, Россия, Москва*

*E-mail: bunin\_i@mail.ru*

Крупнейшие месторождения перовскито-титаномагнетитовых руд известны на массивах Кольского полуострова и Северной Карелии, в рудах этих месторождений сосредоточены значительные запасы титана, редких (Nb, Ta) и редкоземельных металлов. Технологическая схема переработки таких руд в общем виде включает следующие операции: дробление, измельчение, обесшламливание, магнитная сепарация для выделения титаномагнетитового концентрата, кальцитовая флотация немагнитного продукта, отмывка реагента; затем следует перовскитовая флотация с выделением перовскитового концентрата с содержанием ~50 %  $\text{TiO}_2$ . Основная сложность получения высококачественного перовскитового концентрата при высоком его извлечении обусловлена близкими технологическими свойствами перовскита ( $\text{CaTiO}_3$ ), кальцита ( $\text{CaCO}_3$ ) и оливина ( $(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$ ). Перовскит (титанат кальция,  $\text{CaTiO}_3$  – идеальная формула,  $(\text{Ca, REE, Na})(\text{Ti, Nb})\text{O}_3$  – химический состав) – минерал из общей группы перовскита, объединяющей природные и синтетические соединения с упрощенной формулой  $\text{ABX}_3$  (где X-позицию могут занимать такие анионы как  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $(\text{OH})^-$ -группы и другие анионы), кристаллизующиеся в структурном типе перовскита. Природные минералы группы перовскита являются подходящими модельными объектами для изучения структурных фазовых переходов [1] в условиях экстремальных энергетических воздействий, применяющихся для повышения эффективности переработки труднообогатимого минерального сырья [2].

Целью настоящей работы является анализ механизмов воздействия низкотемпературной плазмы (НТП) неравновесных электрических разрядов двух видов: высоковольтного импульсно-периодического наносекундного (МЭМИ) и диэлектрического барьерного (ДБР) разрядов в воздухе при нормальных условиях на структурное состояние поверхности, сорбционные и флотационные свойства природного перовскита.

Материалы и методики исследований. Исследования проведены на образцах перовскита в виде отдельных зерен, выделенных из штуфов перовскитовой руды одного из месторождений Мурманской области. Химический состав и содержание примесей в пробе перовскита, мас. %: 48.00  $\text{TiO}_2$ , 35.50  $\text{CaO}$ , 5.41  $\text{SiO}_2$ , 2.15  $\text{CeO}_2$ , 1.87  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1.62  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; РФА). Генератор высоковольтных ( $U_A \cong 30$  кВ) наносекундных импульсов (МЭМИ) работал на частоте (следования импульсов)  $f = 100$  Гц; длительность переднего фронта импульса изменялась в пределах 2–5 нс, а длительность импульса определялась общим временем пробоя и погасания разрядника и находилась в пределах 4–10 нс. Пробы измельченного минерала помещали на тонкую непроводящую подложку со стороны плоского заземленного электрода; между частицами минералов и активным электродом генератора импульсов оставался воздушный зазор  $\sim 0.1$ – $0.5$  мм, что создавало условия для формирования импульсно-периодических искровых микрозарядов в воздухе. Напряженность электрического поля в межэлектродном промежутке длиной 0.5 мм составляла  $\sim 10^7$  В $\times$ м $^{-1}$ . Пробы перед импульсной обработкой увлажняли дистиллированной водой, Т : Ж = 5 : 1. Периодический барьерный разряд (ДБР) в пределах межэлектродного промежутка плоской геометрии и длиной 5 мм инициировали высоковольтными импульсами с фронтом  $\sim 300$  нс, длительностью  $\sim 10$  мкс, амплитудой напряжения  $U_A \cong 20$  кВ,  $f = 15$  кГц. Диапазон изменения времени обработки образцов плазмой импульсно-периодических высоковольтных разрядов составил  $t_{\text{обр.}} = 10$ – $120$  с.

Изменение структурного состояния и морфологии поверхности перовскита в результате энергетических воздействий анализировали методами ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье (ИКФС, спектрометр Nicolet-380) и аналитической электронной микроскопии (РЭМ – РСМА). Методика определения адсорбции комплексобразующего флотационного реагента (каприлгидроксамовой кислоты) на поверхности частиц перовскита до и после воздействия МЭМИ или ДБР включала агитацию минеральных проб с растворами реагентов; затем – отделение твердой фазы фильтрацией, промывка, сушка частиц фильтрата и анализ поверхности минеральных частиц методом ИКФС (спектрометр IRAffinity-1S, DiffuzIR). ИК-спектры регистрировали в диапазоне от  $4000$  см $^{-1}$  до  $400$  см $^{-1}$  (спектральное разрешение 4–6 см $^{-1}$ ); для оценки относительной интенсивности спектральных линий использовали отношение оптической плотности каждой из линий к оптической плотности линии  $442$ – $494$  см $^{-1}$ . Флотацию минерала (1.0 г, размер частиц  $-80$  + $40$  мкм) проводили в камере флотационной машины объемом 20 мл: агитация образцов в водной среде 1 мин, добавление реагента-собираателя (200 г/т), время контакта минерала с реагентом – 1 мин; pH среды добавлением водного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  доводили до зна-

чения 5.5; добавляли вспениватель МИБК, время контакта с минералом – 0.5 мин, отбора пенного продукта – 2 мин.

Результаты и их обсуждение. ИК-спектр перовскита в исходном состоянии (без обработки МЭМИ или ДБР) включал линии в диапазоне  $400 - 800 \text{ см}^{-1}$ , обусловленные колебаниями структурных группировок в кристаллической решетке минерала, и линии в области  $900 - 4000 \text{ см}^{-1}$ , связанные с наличием примесей С–О, О–Н, металл (Me)–О групп на поверхности минерала. Разрядно-импульсная обработка перовскита (МЭМИ,  $t_{\text{обр.}} = 30 \text{ с}$ ) вызывала существенное повышение относительной интенсивности линий  $632-659 \text{ см}^{-1}$ ,  $916-950 \text{ см}^{-1}$  и  $1435-1444 \text{ см}^{-1}$ , связанных с колебаниями Me–O, –O–O– и C–O соответственно, а также линии около  $1616-1693 \text{ см}^{-1}$ , связанной с присутствием адсорбированной минералом молекул  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\delta \text{ O–H}$  в  $\text{H}_2\text{O}$ ). Анализ ИК-спектров показал, что в результате кратковременной ( $t_{\text{обр.}} = 10-30 \text{ с}$ ) импульсной обработки минеральных проб, в случае МЭМИ, происходило окисление (образование новых аморфных и/или оксидных фаз, РЭМ–РСМА) и гидратация поверхности предварительно увлажненных водой частиц перовскита, а в случае НТП–ДБР, напротив – деокислирование и дегидратация поверхности минерала (плазменная очистка поверхности).

После контакта с реагентом-собирателем в ИК-спектре перовскита идентифицирована серия полос, отвечающих закреплению каприлгидроксамовой кислоты на поверхности минерала: поглощение при  $2850 \text{ см}^{-1}$  и  $2930 \text{ см}^{-1}$  – валентные колебания связи C – H предельных углеводов; полосы  $1510 \text{ см}^{-1}$  и  $1550 \text{ см}^{-1}$  характеризуют образование комплексных соединений с титаном, а полоса  $1610 \text{ см}^{-1}$  – физически сорбированного реагента. Нетепловое воздействие наносекундных МЭМИ вызывало увеличение интенсивности полос реагента на поверхности минерала в  $\sim 1.2$  раза по сравнению с образцом сравнения (сорбция без импульсной обработки). В результате действия НТП–ДБР установлено появление дополнительных полос при  $1450 \text{ см}^{-1}$  и  $1516 \text{ см}^{-1}$  и общее увеличение интегральной интенсивности спектра в диапазоне  $1180-2130 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на повышение сорбционной активности минерала по отношению к каприлгидроксамовой кислоте. Основной формой закрепления реагента на измененной минеральной поверхности является комплексное соединение гидроксамата титана (полоса при  $1516 \text{ см}^{-1}$ ) [2].

В результате предварительной разрядно-импульсной обработки образцов, вследствие изменения структурного состояния поверхности, повышения гидрофобности (НТП–ДБР) и сорбционной активности минеральных частиц происходило дополнительное увеличение суммарного извлечения ( $\epsilon$ , %) мономинеральной фракции перовскита в пенный продукт флотации в целом на 10–15 % (с  $\sim 80$  % до  $\sim 95$  %). Применение НТП–ДБР для актива-



ции поверхности перовскита оказалось более предпочтительным по сравнению с действием высоковольтных импульсно-периодических искровых микроразрядов (МЭМИ), так как в первом случае максимальная флотированность минерала ( $\epsilon_{\max} \sim 93\text{--}95\%$ ) достигалась после плазменной обработки в течении  $t_{\text{обр.}} = 10\text{--}30$  с, а во втором – при более длительном (60–120 с) импульсном воздействии.

### Литература

- [1] *Попова Е.А.* // Дис. ... канд. геол.–минерал. наук. СПб: СПбГУ, 2018. 354 с.
- [2] *Chanturiya V.A., Bunin I.Zh., Ryazantseva M.V., Khabarova I.A.* // Eurasian Mining. 2022. № 1. Р. 45-51

## МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ МЕТАНА НА НАНОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ

**Чугаев С.С., Меньщиков И.Е., Школин А.В., Шелякин И.Д.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Россия, Москва, E-mail: chugaev@phychе.ac.ru.*

Исследование кинетики сорбционных процессов является важным этапом при разработке и оптимизации адсорбционных систем, в том числе систем хранения и транспортировки адсорбированного природного газа (АПГ).

В настоящее время для описания кинетики сорбции широко применяются следующие модели: модель кинетики псевдо-первого порядка [1], которая предполагает, что скорость поглощения вещества пропорциональна числу незанятых адсорбционных центров; псевдо-второго порядка [2], предполагающая, что скорость адсорбции пропорциональна квадрату разности между количеством вещества, поглощенного в равновесии и количеством вещества, поглощенного в момент времени  $t$ ; модель кинетики Еловича [3], которая предполагает, что скорость адсорбции уменьшается экспоненциально с увеличением степени покрытия неоднородной поверхности адсорбента; модель кинетики внутричастичной диффузии [4], предполагающей, что лимитирующей стадией является диффузия адсорбата внутри пор адсорбента.

Интегрированные формы уравнений моделей кинетики псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка, Еловича и внутричастичной диффузии описываются уравнениями (1), (2), (3) и (4) соответственно:

$$\ln(a_e - a_t) = \ln a_e - k_1 t \quad (1)$$

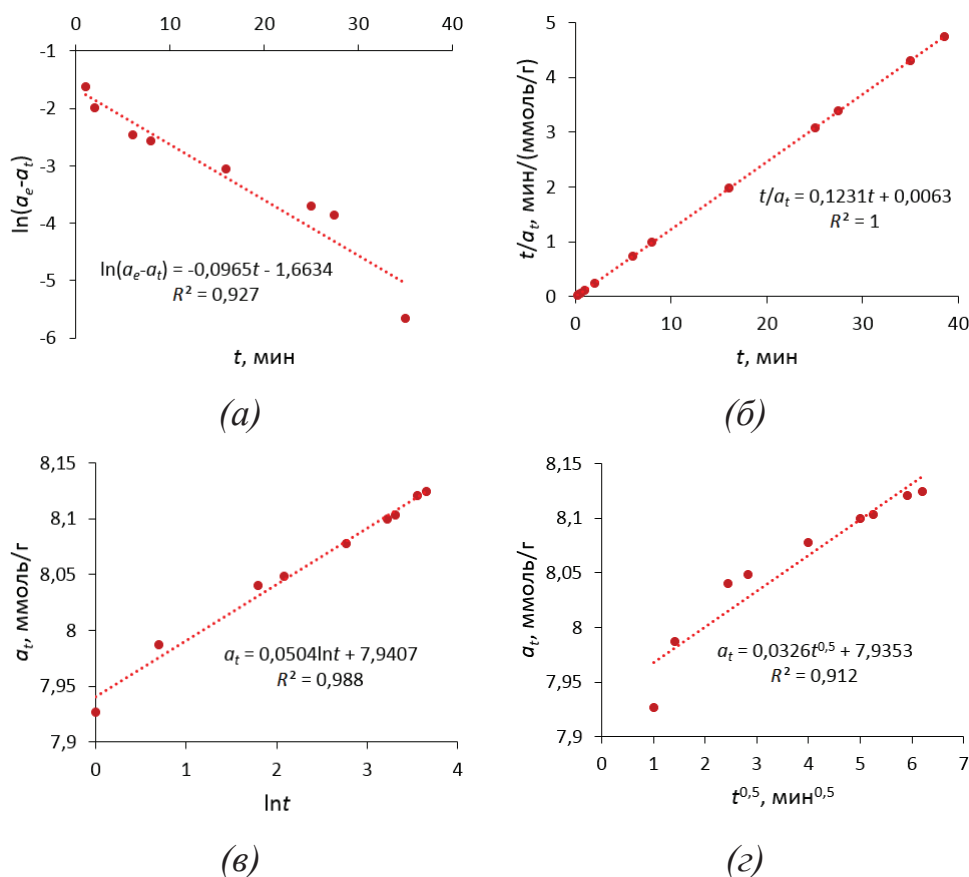
$$t/a_t = t/a_e + 1/(k_2 a_e^2) \quad (2)$$

$$a_t = 1/\beta \ln(\alpha\beta) + 1/\beta \ln t \quad (3)$$

$$a_t = k_{id} t^{0.5} \quad (4)$$

Здесь  $a_e$  – равновесная адсорбционная емкость, ммоль/г;  $a_t$  – количество адсорбированного вещества в момент времени  $t$ , ммоль/г;  $k_1$  – константа скорости псевдо-первого порядка, 1/мин;  $k_2$  – константа скорости псевдо-второго порядка, г/(ммоль мин);  $\alpha$  – начальная скорость адсорбции, ммоль/(г мин);  $\beta$  – константа десорбции, г/ммоль;  $k_{id}$  – константа скорости внутричастичной диффузии, ммоль/(г мин<sup>0.5</sup>).

В работе экспериментально измерена кинетика адсорбции и десорбции метана на промышленном гранулированном нанопористом углеродном адсорбенте KS-НА-1 для давлений до 5,28 МПа и температур 303 и 333 К.



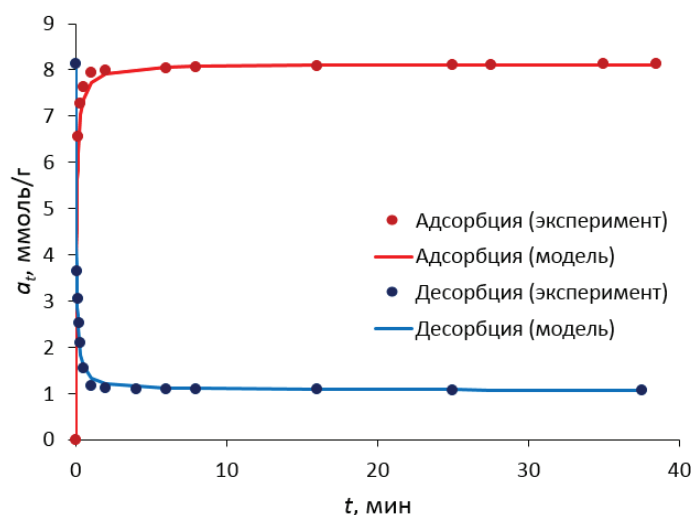
**Рис. 1.** Описание экспериментальных данных кинетики адсорбции метана на адсорбенте KS-НА-1 при температуре 303 К и давлении 5,28 МПа моделями кинетики псевдо-первого порядка (а), псевдо-второго порядка (б), Еловича (в) и внутричастичной диффузии (г)

На рис. 1 представлены экспериментальные данные кинетики адсорбции метана на адсорбенте KS-НА-1 и их описание в соответствии с моделями кинетики псевдо-первого порядка (а), псевдо-второго порядка (б), Еловича (в) и внутричастичной диффузии (г), которые предполагают, что в соответствующих координатах данное описание имеет линейный характер. Из наклона прямой и ее пересечения с осью можно определить параметры соответствующих моделей  $a_e$ ;  $k_1$ ;  $k_2$ ;  $\alpha$ ;  $\beta$  и  $k_{id}$ .

В таблице 1 представлены расчетные параметры рассмотренных моделей кинетики адсорбции метана на адсорбенте KS-НА-1 при температуре 303 К и давлении 5,28 МПа.

**Таблица 1.** Расчетные параметры моделей кинетики.

Модель кинетики	Параметры	Значения
Псевдо-первого порядка	$a_e$ , ммоль/г	0,1895
	$k_1$ , 1/мин	0,0965
Псевдо-второго порядка	$a_e$ , ммоль/г	8,123
	$k_2$ , г/(ммоль мин)	2,405
Еловича	$\alpha$ , ммоль/(г мин)	$1,34 \cdot 10^{67}$
	$\beta$ , г/ммоль	19,84
Внутричастичной диффузии	$k_{id}$ , ммоль/(г мин <sup>0.5</sup> )	0,0326



**Рис. 2.** Описание экспериментальных данных кинетики адсорбции и десорбции метана на адсорбенте KS-НА-1 при температуре 303 К и давлении 5,28 МПа моделью кинетики псевдо-второго порядка

Из рис. 1 видно, что модель кинетики псевдо-второго порядка наилучшим образом описывает экспериментальные данные с коэффициентом детерминации  $R^2$ , близким к 1. А из таблицы 1 видно, что расчетное значение равновесной адсорбционной емкости по данной модели соответствует экспериментальному значению  $a_e = 8,124$  ммоль/г.

На рис. 2 представлены зависимости экспериментальных значений  $a_t$  от времени для процессов адсорбции и десорбции метана на KS-НА-1, а также их описание моделью кинетики псевдо-второго порядка.

В работе показано, что описание кинетики сорбции метана на адсорбенте KS-НА-1 моделью псевдо-второго порядка имеет хорошее соответствие измеренным экспериментальным значениям во всем диапазоне исследованных давлений и температур. Это подтверждает возможность использования данной модели для описания процессов кинетики сорбции на адсорбентах с неоднородной структурой поверхности, которая характерна для нанопористых углеродных адсорбционных материалов, являющихся наиболее перспективными адсорбентами для использования в системах АПГ.

*Исследование проведено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 24-79-00135. <https://rscf.ru/project/24-79-00135/>*

## Литература

- [1] Azizian S. // Journal of Colloid and Interface Science. 2004. V. 276. P. 47-52
- [2] Ho Y.S., McKay G. // Process Biochemistry. 1999. V. 34. P. 451-465
- [3] Elovich S.Y., Larinov O.G. // Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Otdelenie Khimicheskikh Nauk. 1962. V. 2. P. 209-216
- [4] Weber W.J., Morris J.C. // Journal of the Sanitary Engineering Division. 1963. V. 82. P. 31-59.

## **ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ МАГНИЕМ НА ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА В Au/Mg<sup>2+</sup>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> КАТАЛИЗАТОРАХ**

**Данилова И.Г.<sup>1</sup>, Мороз Б.Л.<sup>2</sup>, Нуждин А.Л.<sup>1</sup>, Бухтиярова Г.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*ФГБУН Федеральный Исследовательский Центр Институт Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Россия, Новосибирск  
E-mail: danig@catalysis.ru*

<sup>2</sup>*Новосибирский Государственный университет, Россия, Новосибирск*

Возможность контролировать дисперсность и морфологию нанесенных металлических катализаторов (типичные характеристики, определяющие их производительность), является основной целью дизайна катализаторов и может быть достигнута благодаря пониманию природы взаимодействия металл-носитель на разных этапах синтеза. Оксид алюминия является одним из наиболее широко применяемых носителей, поскольку кислотно-основные центры и структура его поверхности благоприятна для стабилизации каталитически активных наночастиц благородных металлов, таких как золото. Известно, что модифицирование ионами Mg<sup>2+</sup> дополнительно повышает активность Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в аэробном окислении спиртов, селективном гидрировании ацетилена и низкотемпературном окислении СО, но снижает в других реакциях [1, 2]. Сообщают, что добавки магния удерживают наночастицы Au от спекания [3]. В данной работе мы изучили влияние катионов Mg<sup>2+</sup> на взаимодействие комплексов гидроксихлорида Au(III) и образованных из них наночастиц Au с поверхностью γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с помощью ИК- и ЭСДО спектроскопии в сочетании с РФА и ПЭМ, надеясь пролить свет на причины изменения активности Au/Mg<sup>2+</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов.

Серия модифицированных носителей, обозначенная как AlMgx, где x – вес.% Mg (табл. 1), была приготовлена на основе γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sasolchemie) методом пропитки по влагоемкости водным раствором Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с последующей прокалкой при 500 °С. Катализаторы Au/AlMgx были синтезированы методом пропитки («deposition-precipitation», DP), который включал обработку носителя подщелаченным раствором H[AuCl<sub>4</sub>] при 70 °С и pH 7, промывку водой, сушку в вакууме при 25 °С и прокалку на воздухе при 300 °С. Согласно РФА, добавки Mg приводят к образованию твердого раствора со структурой шпинели, содержащей катионы Mg<sup>2+</sup> в тетраэдрических позициях. По данным ИКС адсорбированных СО и CDCl<sub>3</sub>, увеличение содер-



жания Mg сопровождается ростом концентрации поверхностных основных (ОЦ) и кислотных центров Льюиса (ЛКЦ) (табл. 1). Одновременно уменьшается доля наиболее реакционноспособных Al-OH групп с  $\nu_{\text{OH}}$  3775  $\text{см}^{-1}$ . В результате для Mg-содержащих образцов преобладают более слабые электростатические взаимодействия между поверхностью носителя и комплексами Au(III); в то время как AlMgO в основном связывает эти комплексы посредством лигандного обмена с поверхностными OH-группами с образованием Al-O-Au(III) связей. По-видимому, по этой причине количество комплексов Au, извлекаемых из раствора в процессе ДР, уменьшается с увеличением концентрации Mg в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Спектры ЭСДО непрокаленных образцов  $\text{Au}^{3+}/\text{AlMg}_x$  демонстрируют постепенное уменьшение интенсивности полосы переноса заряда  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Au}^{3+}$  при 260-270 нм с ростом содержания Mg, что указывает на адсорбцию на поверхности носителя полностью гидролизированных комплексов  $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$  вместо их смеси с  $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$ . Снижение содержания ионов  $\text{Cl}^-$  в модифицированных образцах благоприятствует образованию более мелких частиц  $\text{Au}^0$  при прокаливании (табл. 1).

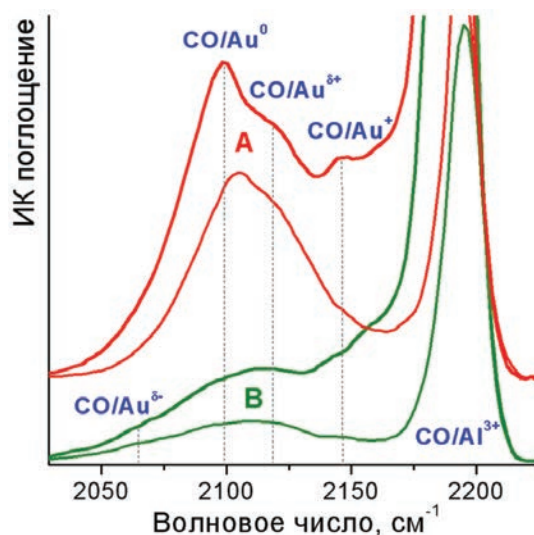
**Таблица 1.** Характеристики AlMg $_x$  носителей и Au/AlMg $_x$  катализаторов

Образцы	AlMg <sub>x</sub> носители				Au/AlMg <sub>x</sub> катализаторы		
	Mg, вес.%	S <sub>ВЕТ</sub> , м²/Г	ЛКЦ	ОЦ	Au, вес.%	D Au наночастиц (ПЭМ), нм	ПП, нм
			μ-моль/Г				
Au/AlMg0	0	202	850	578	1,95	1.9±0.4	624
Au/AlMg0.1	0.1	187	897	623	1.65	1.7±0.3	571
Au/AlMg0.5	0.5	190	953	701	1.45	1.3±0.3	540
Au/AlMg1	1.0	184	1028	836	1.30	1.6±0.3	528

Согласно ИК спектрам прокаленного Au/AlMg0 образца, небольшая часть поверхностных OH-групп образует связи Au-O-Al, вероятно на границе частица/носитель. В катализаторах, модифицированных Mg, поверхностные карбонатные структуры и ЛКЦ (координационно-ненасыщенные ионы  $\text{Mg}^{2+}$ ) также участвуют в стабилизации высокодисперсных кристаллитов  $\text{Au}^0$ . Известно, что положение пиков резонансного поглощения электромагнитного излучения частицами металлического золота (плазмонное поглощение (ПП)) в спектрах ЭСДО дает информацию о форме Au наночастиц. Спектры катализаторов Au/AlMg0.5 и Au/AlMg1 демонстрируют пики ПП в области 540-528 нм (табл. 1), традиционно наблюдаемые для сферических Au наночастиц, тогда как в спектре катализатора Au/AlMg0 пик ПП смещается до 624 нм, что характерно для анизотропных нанокластеров, например уплощенных золотых частиц. Это согласуется с данными

ПЭМ об эпитаксиальном взаимодействии кристаллитов  $\text{Au}^0$  с поверхностью  $\text{AlMgO}$  носителя.

Согласно низкотемпературной адсорбции  $\text{CO}$ , на поверхности  $\text{Au/AlMg}$  катализаторов присутствуют частицы как в металлическом, так и окисленном состоянии ( $\text{Au}^{\delta+}$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ). Для немодифицированного образца  $\text{Au/AlMgO}$  (рис. 1) преобладает адсорбция  $\text{CO}$  на металлических центрах ( $\text{Au}^0$ ), тогда как концентрация положительно заряженных центров ( $\text{Au}^{\delta+}$ ) на поверхности  $\text{Au/AlMg1}$  катализатора сопоставима с концентрацией металлических центров ( $\text{Au}^0$ ), по-видимому, из-за более мелкого размера и расположения  $\text{Au}$  наночастиц рядом с ЛКЦ. Образование отрицательно заряженных центров ( $\text{Au}^{\delta-}$ ) обусловлено присутствием сильных ОЦ на поверхности  $\text{Mg}$ -содержащих образцов.



**Рис. 1.** ИК-спектры адсорбированного  $\text{CO}$  на  $\text{Au/AlMg0}$  (А) и  $\text{Au/AlMg1}$  (В). Давление  $\text{CO}$  от 0,1 (нижняя кривая) до 1 мбар (верхняя кривая)

Каталитические свойства  $\text{Au/AlMg}$  катализаторов изучали в реакции жидкофазного гидрирования 3-нитростирола (3-NS) в проточном реакторе. Для модифицированных образцов уменьшение концентрации атомов  $\text{Au}$ , доступных для адсорбции, приводит к некоторому падению конверсии 3-NS при одинаковой селективности 95-96 % по целевому продукту 3-виниланилину. Константа гидрирования 3-NS [ $\text{час}^{-1} \text{ г-Au}^{-1}$ ] в начальный период уменьшается в 1.5 раза на  $\text{Au/AlMg1}$  по сравнению с  $\text{Au/AlMg0}$  катализатором. По-видимому, присутствующие на модифицированных катализаторах атомы золота в состоянии  $\text{Au}^{\delta+}$  обладают более низкой электронной плотностью, чем  $\text{Au}^0$ , и, следовательно, снижают адсорбцию 3-NS на катализаторе, допированном  $\text{Mg}$ . Меньшее образование кокса на модифициро-

ванных катализаторах обусловлено более низкой концентрацией сильных ЛКЦ на поверхности носителя.

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания ИК СОРАН (проект FWUR-2024-0032).*

### **Литература**

- [1] Sun X., Li F., Shi J., Zhang Y., Su H., Sun L., Peng S., Qi C. // Applied Surface Science. 2019. V. 487. P. 625-633.
- [2] Carabineiro S.A.C., Tavares P.B., Figueiredo J.L. // Applied Nanoscience. 2012. V. 2. P. 35-46.
- [3] Wang H., Gao Z., Sun B., Mu S., Dang F., Guo X., Ma D., Shi C. // Chem Catalysis. 2023. V. 3. 100768.

## **КАТАЛИЗАТОР ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ОСНОВЕ УНТ, ДОПИРОВАННЫХ ФТАЛОЦИАНИНАМИ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА, И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПАЛЛАДИЕМ**

**Давыдов В.М., Виноградов К.Ю., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.**

*Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва (Самарский университет), Россия, г. Самара.*

*E-mail: vdavydov937@gmail.com*

Топливные элементы (ТЭ)- являются перспективными альтернативными источниками энергии. ТЭ обладают рядом достоинств и недостатков. К достоинствам можно отнести экологичность, компактность, износостойкость и высокий показатель преобразования энергии[1]. Основным недостатком ТЭ является медленная кинетика реакции восстановления кислорода (РВК). Для решения этой проблемы используется дорогостоящий платиновый катализатор, поэтому актуальной задачей является разработка неплатиновых катализаторов РВК[2], сопоставимых по эффективности с коммерческим платиновым. На эффективность, механическую прочность и проводимость электрокатализатора существенно влияет природа носителя. Наиболее перспективными носителями электрокатализаторов являются углеродные материалы, в частности, углеродные нанотрубки (УНТ).

УНТ обладают развитой удельной поверхностью, высокой электропроводностью и механической прочностью [3]. Целью настоящего исследования был синтез неплатинового катализатора с использованием в качестве носителя УНТ, допированного фталоцианинами железа и кобальта, модифицированного палладием (CNT\_PcFe\_PcCo\_Pd), и изучение его электрохимических свойств в РВК.

Таблица 1. Электрокаталитические характеристики РВК с использованием коммерческого платинового катализатора и CNT\_PcFe\_PcCo\_Pd.

Катализатор	$E_{1/2}$ , В	$E_{\text{onset}}$ , В	$j_{\text{пред}}$ , мА/см <sup>2</sup> при $U = -0,8$ В
Pt/C	-0,0853	0,0242	-2,6120
CNT_PcFe_PcCo_Pd	-0,1050	0,0950	-2,7028

На рис. 1. приведены вольтамперометрические кривые (ЛВА) РВК. ЛВА снимали в насыщенном кислороде 0,1 н КОН: 1000 об/мин, 5мВ/с.

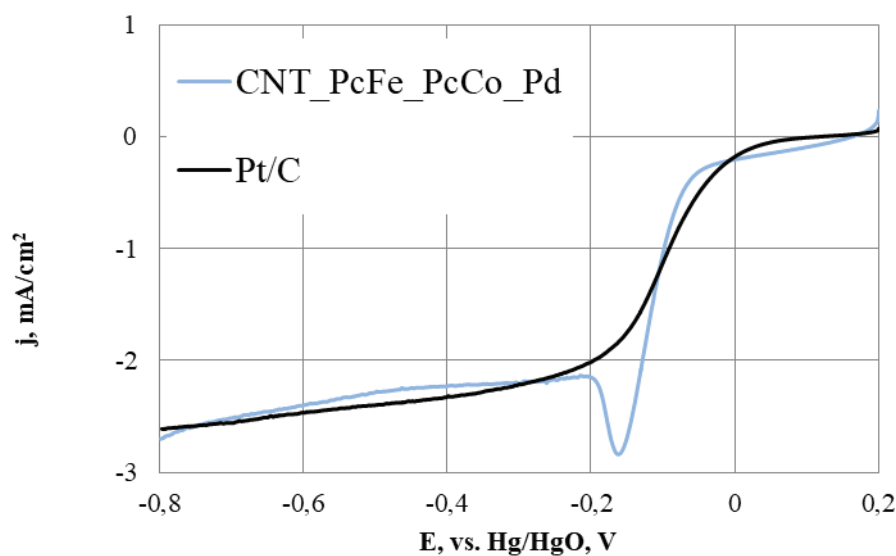


Рис. 1. ЛВА реакции восстановления кислорода для коммерческого платинового катализатора и CNT\_PcFe\_PcCo\_Pd

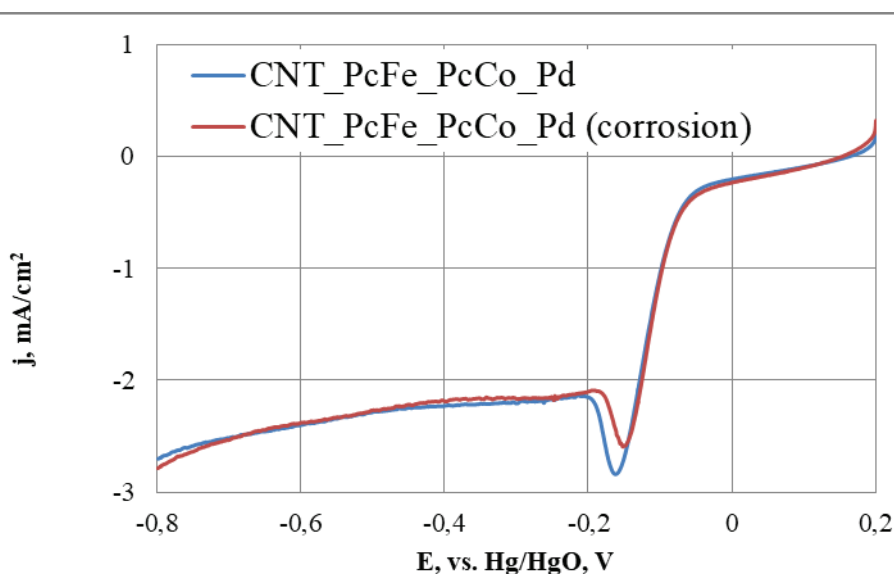
Как следует из табл. 1 электрохимические характеристики синтезированного CNT\_PcFe\_PcCo\_Pd сопоставимы с таковыми коммерческого платинового катализатора.

Была изучена стабильность синтезированного катализатора после 1000 циклов РВК (табл. 2). На рис. 2 приведены ЛВА, полученные до и после проведения испытаний на стабильность работы CNT\_PcFe\_PcCo\_Pd. Нетрудно

видеть, что синтезированный в работе катализатор показал высокую стабильность. После 1000 циклов его потенциал полуволны и предельный ток увеличились на 1,71 % и 3,11 %, соответственно.

**Таблица 2.** Электрохимические характеристики CNT\_PcFe\_PcCo\_Pd после 1000 циклов ПВК.

Катализатор	$E_{1/2}$ , В	$j_{\text{пред}}$ , мА/см <sup>2</sup> при $U=-0,8$ В
CNT_PcFe_PcCo_Pd	-0,1050	-2,7028
CNT_PcFe_PcCo_Pd(1000 cycles)	-0,1030	-2,7868



**Рис. 2.** ЛВА CNT\_PcFe\_PcCo\_Pd до и после 1000 циклов

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-00063, <https://rscf.ru/project/23-73-00063/>.

## Литература

- [1] Abdelkareem M.A. et al. Environmental aspects of fuel cells: A review // Science of The Total Environment. – 2021. – Vol. 752. – pp. 141803.
- [2] Chen Q. et al. Recent progress of non-Pt catalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells // Processes. – 2023. – Vol. 11. – №. 2. – pp. 361.
- [3] Tafete G.A., Thothadri G., Camera M.K. A review on carbon nanotube-based composites for electrocatalyst applications // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2022. – Vol. 30. – № 11. – pp. 1075-108.



## **НОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ПРЕВРАЩЕНИЯ РАПСОВОГО МАСЛА В УГЛЕВОДОРОДЫ – НАНОРАЗМЕРНЫЙ ЦЕОЛИТ ZSM-5/КАРБИД КРЕМНИЯ**

**Вагапова М.Н., Локтев А.С., Дедов А.Г.**

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 119991,  
Москва, Ленинский проспект 29, E-mail: al57@rambler.ru.*

*РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, 119991, Москва, Ленинский  
проспект 65/1.*

Цеолиты ZSM-5 (структурный тип MFI) широко используют как катализаторы процессов нефтепереработки и нефтехимии. Однако преобладающее количество кислотных активных центров ZSM-5 локализовано в микропористых каналах размером около 0,5 нм, что создаёт диффузионные ограничения, связанные с доступом реагентов к кислотным центрам. Кроме того, катализаторы на основе ZSM-5 подвержены дезактивации при зауглероживании входных отверстий микропористых каналов. Подходами к преодолению диффузионных ограничений и проблем, связанных с зауглероживанием, служат использование наноразмерных цеолитов ZSM-5, а также дополнительное введение материалов мезопористой структуры, например, карбида кремния.

Нами разработан гидротермально-микроволновой способ синтеза наноразмерного цеолита ZSM-5 с добавлением в синтезную смесь мезопористого карбида кремния [1]. Получаемый материал содержит ZSM-5 непосредственно в активной протонной форме.

На рисунке 1 представлена дифрактограмма синтезированного материала, обозначенного «нано»ZSM-5/SiC. Характеристические пики при 8-9° и 23-25° угла 2 $\Theta$  указывают на присутствие фазы ZSM-5, а при 35,8°, 60°, 71,7° угла 2 $\Theta$  – на присутствие фазы карбида кремния.

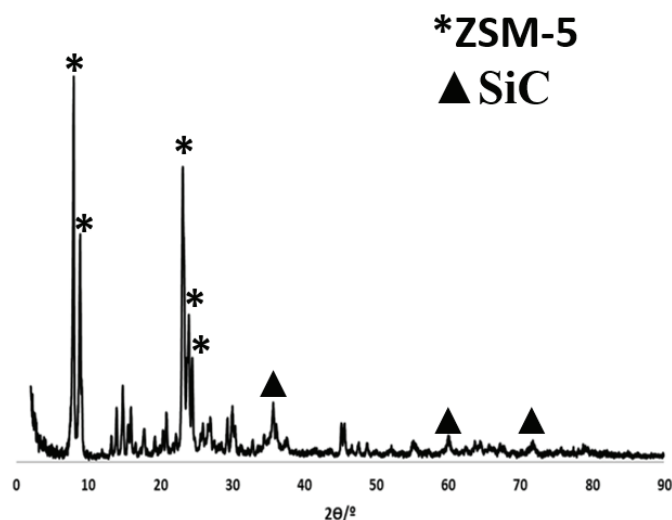


Рис. 1. Дифрактограмма порошка «нано» ZSM-5/SiC

По данным просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 2), размер частиц ZSM-5 в материале находится в диапазоне 90-170 нм.

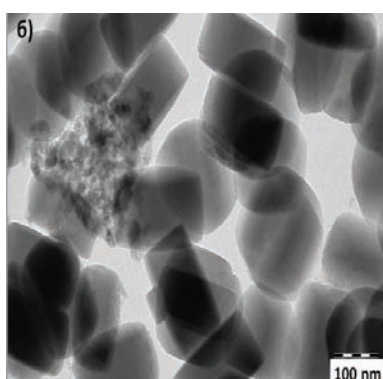


Рис. 2. ПЭМ-микрофотография «нано»ZSM-5/SiC

Данные об удельной поверхности и пористой структуре «нано»ZSM-5/SiC, полученные методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Удельная поверхность и объем пор «нано»ZSM-5/SiC

Образец	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г				Объем пор, см <sup>3</sup> /г		
	S <sub>БЭТ</sub>	S <sub>внешн</sub>	S <sub>микро</sub>	S <sub>мезо</sub>	V <sub>Σ</sub>	V <sub>микро</sub>	V <sub>мезо</sub>
«нано»ZSM-5/SiC	423	33	336	54	0,43	0,13	0,3

Данные таблицы 1 показывают, что синтезированный материал обладает развитой удельной поверхностью, высоким значением суммарного объема пор, а также наличием микро-мезопористой структуры. Формирование микро/мезопористой структуры материалов достигнуто как за счет присутствия наноразмерных частиц цеолита, между которыми формируется межчастичная пористость, так и за счёт введения на стадии синтеза цеолита мезопористого карбида кремния.

Синтезированный материал испытан в реакции конверсии рапсового масла в реакторе проточного типа при 450 и 600 °С, атмосферном давлении и дополнительной подаче в реактор водорода. Конверсия рапсового масла по данным ИК-Фурье спектроскопии во всех проведенных экспериментах составила 100 %.

Наибольший выход углеводородов  $C_{5+}$  – 63 % мас. наблюдался при 450 °С. В них содержалось 62 % мас. алифатических углеводородов и 38 % мас. ароматических углеводородов. Выход углеводородов  $C_1$ - $C_4$ , преимущественно содержащих олефины  $C_2$ - $C_4$ , составил 10 % мас. Также продуктами конверсии рапсового масла являлись вода, оксиды углерода, кокс и смолы.

При увеличении температуры до 600 °С выход углеводородов  $C_1$ - $C_4$  возрос до 36 % мас. В них содержалось 72 % мас. олефинов  $C_2$ - $C_4$ , остальные алканы. В то же время, выход углеводородов  $C_{5+}$ , уменьшился до 34 %, но в их составе преимущественно содержались ароматические углеводороды – 65 % мас. (в том числе 50 % бензол-толуол-ксилольной фракции).

Установлено, что на синтезированном катализаторе «нано»ZSM-5/SiC выходы жидких углеводородов и олефинов  $C_2$ - $C_4$  выше, чем на использованном в работе [2] наноразмерном цеолите ZSM-5. Так, выход жидких углеводородов  $C_{5+}$  составил 39 % мас., а олефинов  $C_2$ - $C_4$  28 % мас. при 550 °С.

Таким образом, разработанный новый катализатор может быть использован для одностадийного получения из рапсового масла углеводородов – компонентов топлив, а также ценных полупродуктов нефтехимии – олефинов  $C_2$ - $C_4$  и ароматических углеводородов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания ИНХС РАН*

## Литература

- [1] Дедов А.Г., Караваев А.А., Локтев А.С., Ваганова М.Н. Композит на основе наноразмерного цеолита структурного типа ZSM-5 в протонной форме и карбида кремния и способ его получения. Патент РФ №2799782 С1, 11.07.2023.
- [2] Botas J.A., Serrano D.P., García A., Ramos R. // Applied Catalysis B: Environmental. 2014. N 145. Pp. 205–215.

## РЕГЕНЕРИРУЕМЫЕ ПОГЛОТИТЕЛИ CO<sub>2</sub> НА ОСНОВЕ КАРБОНАТА КАЛИЯ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

**Деревщиков В.С., Шевцов Т.В., Аллерборн И.Ф., Кузнецов В.Л.,  
Мосеенков С.И.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», Россия, Новосибирск, E-mail: derevsh@catalysis.*

Антропогенные выбросы CO<sub>2</sub> вносят существенный вклад в изменение климата Земли, вызывая глобальное потепление. Для сокращения выбросов диоксида углерода активно разрабатываются технологии его улавливания, хранения и переработки. Разработка технологии выделения CO<sub>2</sub> из воздушных сред также актуальна для повышения эффективности систем жизнеобеспечения (космических станций, подводных лодок, бункеров, скафандров и др.). В качестве перспективных материалов для выделения CO<sub>2</sub> из газовых смесей рассматриваются композитные поглотители на основе карбоната калия [1]. Поглощение CO<sub>2</sub> происходит по реакции:  $K_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2KHCO_3$ .

Целью данной работы был синтез композитного регенерируемого поглотителя на основе карбоната калия и углеродных нанотрубок, обладающего высокой и стабильной сорбционной динамической емкостью по диоксиду углерода [2]. На первом этапе синтеза углеродные нанотрубки смешивали с водным раствором полиэтиленоксида, полученную пасту экструдировали винтовым экструдером. После сушки на воздухе полученные гранулы были пропитаны раствором карбоната калия, высушены в сушильном шкафу и прокалены в атмосфере аргона. Синтезированные поглотители были охарактеризованы с помощью физико-химических методов (РФЛС, ПЭМ, РФА, низкотемпературная адсорбция азота), сорбционные свойства поглотителей были изучены в проточном цилиндрическом реакторе с ИК детектором концентрации CO<sub>2</sub>.

Сорбционные свойства образцов поглотителей измеряли при комнатной температуре и концентрации CO<sub>2</sub> на входе в реактор – 4 об. %. В работе было исследовано влияние содержания карбоната калия и воды на сорбционную ёмкость поглотителя, показано, что поглотитель с содержанием K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 71 мас. % имел перспективно высокую и стабильную сорбционную динамическую емкость по CO<sub>2</sub> (16,5 мас. %) в последовательных циклах

сорбции/регенерации. Полученные результаты закладывает основу для проведения дальнейших исследований в направлении разработки и практического применения регенерируемых поглотителей в системах очистки газов от диоксида углерода.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ и Новосибирской Области – субъекта РФ в рамках научного проекта № 25-13-20029*

### **Литература**

- [1] Zheng J., Chen X., Ma J., Liang C. // Sep. Purif. Technol. 2025. Т. 363. С. 132099
- [2] Derevschikov V.S., Kuznetsov V.L., Veselovskaya J.V., Moseenkov S.I., Yatsenko D.A., Suknev A.P., Leonova A.A., Makolkin N.V., Ruvinskiy, P.S. // Ind. Eng. Chem. Res. 2023. Т. 62, № 47. С. 20340–20351

## **ВЕТ – АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТОВ ЦЕОЛИТОВ: АДсорбЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЦЕОЛИТОВ NaA**

**Диметова Ф.Д., Ойдинов М.Х., Абдурахмонов Э.Б.**

*Институт общей и неорганической химии АНРУз, Узбекистан, Ташкент. E-mail: dimetovaferuza@mail.ru*

*Ташкентская Медицинская Академия, Узбекистан, Ташкент.  
E-mail: oydinovmuhlis77@gmail.com*

*Термезский государственный педагогический институт, Узбекистан, Термез, E-mail: eldor8501@gmail.com*

На сегодняшний день широкое применение цеолитов, особенно благодаря их высокой адсорбционной способности и каталитическим свойствам, привлекает большое внимание в научной и промышленной сферах. Цеолиты – это микропористые алюмосиликаты, которые выполняют ряд важных функций, таких как разделение молекул, ускорение химических реакций и адсорбция вредных веществ [1]. Процесс синтеза цеолитов на основе каолина, включающий термохимическую и гидротермальную модификацию, изменение кристаллической структуры и изучение адсорбционных

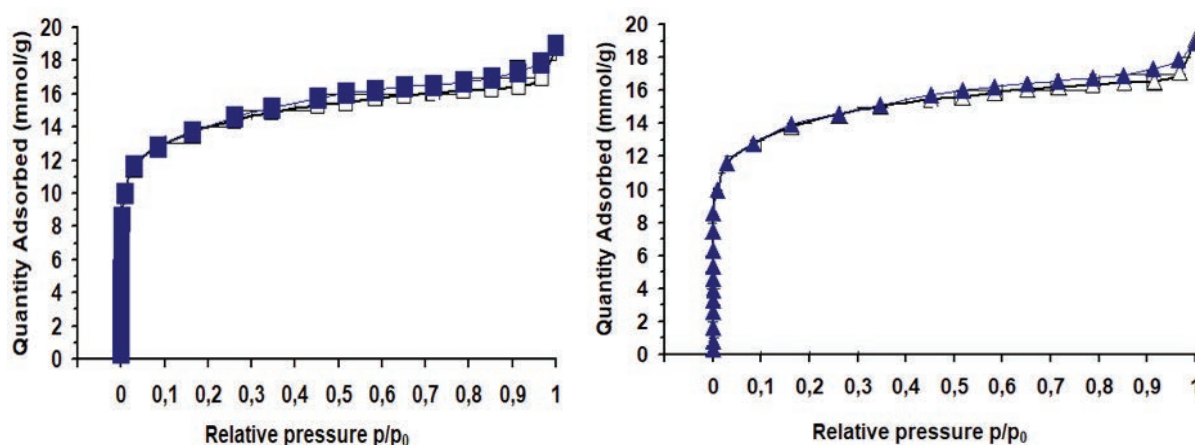


свойств конечного продукта, является важным направлением научных исследований [2].

В настоящее время создание высокоэффективных адсорбентов для решения экологических проблем, таких как очистка воздуха, фильтрация воды и переработка промышленных отходов, является актуальной задачей. В этой области высокие показатели эффективности цеолитов делают их приоритетным материалом для применения в промышленности и бытовых устройствах. Высокая адсорбционная способность NaA цеолитов для молекул воды позволяет широко использовать их в устройствах для снижения влажности и в качестве носителей катализаторов [3-4]. Исследования показали, что путем изменения химических и физико-химических свойств каолина можно синтезировать цеолиты типа Na-A [5].

Газовая адсорбция является эффективным методом для изучения пористой структуры цеолитов и изменений, происходящих в процессе обработки после синтеза. Этот метод позволяет определить количество адсорбированного газа в пористых материалах и служит основным параметром для характеристики пористых свойств и структуры цеолитов. Кроме того, данная технология выделяется коротким временем анализа и удобством оборудования. Используя данные газовой адсорбции, можно получить информацию о изотерме, поверхности и объеме пор цеолита.

Особенная поверхность является важным параметром для оценки адсорбционной способности молекулярных сит цеолитов. Обычно, чем больше специфическая поверхность, тем выше адсорбционная способность. Данные BET и изотермы адсорбции-десорбции  $N_2$  для синтезированного NaA и Linde NaA цеолитов представлены на рисунке 1.



**Рис. 1.** Изотерма адсорбции-десорбции  $N_2$  молекулярных сит синтетического цеолита NaA и Linde NaA

Изотерма адсорбции  $N_2$  для синтезированного NaA цеолита соответствует типу I по классификации IUPAC и похожа на изотерму адсорбции Лэнгмюра, что отражает процессы адсорбции в микропорах NaA цеолита. Также было установлено, что изотерма адсорбции  $N_2$  для Linde NaA цеолита соответствует типу I (по классификации IUPAC), который указывает на макропористую адсорбцию.

Таблица 1.

Образец	Поверхностная площадь ( $m^2/g$ ) $S_{\text{ВЕТ}}$	Объем пор ( $cm^3/g$ )	Средний размер пор ( $\text{\AA}$ )
Синтетический NaA	624,74	0.1774	14,24
Linde NaA	658,96	0.1918	8,89

В результате ВЕТ-анализа синтезированного цеолита NaA была получена специфическая поверхность  $624,74 \text{ м}^2/\text{г}$ , что несколько меньше по сравнению с Linde NaA ( $658,96 \text{ м}^2/\text{г}$ ), что указывает на заметное улучшение адсорбционной способности молекул цеолитов NaA.

## Литература

- [1] *Breck, D.W.* Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use // New York: Wiley, 1974.
- [2] *Flanigen, E. M., et al.* “The Synthesis and Properties of Zeolites.”//Advances in Chemistry Series, vol. 101, 1971, P. 201–229.
- [3] *Cundy, C.S., and Cox, P.A.* “The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: Precursors, Intermediates, and Reaction Mechanisms.”//Microporous and Mesoporous Materials, vol. 82, №1-2, 2005, P. 1-78.
- [4] *Weitkamp, J.* “Zeolites and Catalysis.” //Solid State Ionics, vol. 131, №1-2, 2000, P. 175–188.
- [5] *L. Ayele, J. P’erez-Pariente, Y. Chebude, I. Díaz,* “Synthesis of zeolite A from Ethiopian kaolin”. //Microporous Mesoporous Mater. 215, 2015, P. 29–36.

## **БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В ПРОЦЕССЕ ТРАНСФОРМАЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ФОРМАЛЬДЕГИД И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ**

**Цветков Д.Ю., Курагин А.А., Маркова М.Е., Бахвалова Е.С., Сидоров А.И.,  
Лакина Н.В., Сульман М.Г., Долуда В.Ю.**

*Федерально государственное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет»,  
г. Тверь, Наб. А.Никитина 22, doludav@yandex.ru*

Увеличение концентрации углекислого газа в атмосфере[1] декларирует необходимость разработки новых технологий его использования для устойчивого развития современной промышленности и общества[2]. Возможные пути утилизации углекислого газа включают производство топлива[3] и ценных химикатов[4]. Формальдегид является одним из наиболее востребованных видов сырья для промышленной химии и производства полимеров. Обычно формальдегид получают с помощью каталитического окисления метанола над серебряными или смешанными катализаторами. Прямое образование формальдегида из углерода можно рассматривать как один из возможных путей утилизации углекислого газа[5–7]. Обычно в ходе реакции в реакционных средах может протекать несколько реакций [6, 7]. Первым шагом последовательных реакций может быть превращение углекислого газа в оксид углерода и воду. Поэтому уменьшение содержания воды в реакционной среде может играть положительную роль в скорости образования оксида углерода. Вторым шагом этого пути реакции является образование формальдегида путем гидрирования оксида углерода. Однако формальдегид мгновенно превращается в метанол. Поэтому для достижения высокого выхода формальдегида необходимо подавить образование метанола в реакционной среде. В ходе выполнения исследований были изучены вопросы образования формальдегида на биметаллических катализаторах содержащих Cu, Ni, Pt. Для синтеза катализатора образец оксида кремния суспендировали в воде. К суспензии добавляли раствор реагента, затем суспензию переносили в испарительную чашку, где испаряли воду. Затем образец восстанавливали в трубчатой печи в атмосфере водорода при 500 °С в течение трех часов. В случае введения второго металла в образец процедуру повторяли дважды с разными металлами. Результаты испытаний разработанных катализаторов показывают, что чистый оксид кремния практически неактивен в процессе превращения диоксида угле-

рода в формальдегид. Образец, содержащий медь, показывает выход всего 0,002 ммоль(НСОН)/г(кат), образец, содержащий никель, показывает выход 0,01 ммоль(НСОН)/г(кат), а результат образца платины показывает немного более высокий выход формальдегида в 0,2 ммоль(НСОН)/г(кат). Это позволяет сделать вывод, что монометаллические образцы неактивны в превращении диоксида углерода в формальдегид. Активность образцов биметаллических катализаторов значительно выше по сравнению с монометаллическими образцами. Образцы, содержащие никель и медь, показали выход 1,4-1,6 ммоль(НСОН)/г(кат), в то время как образец платины и меди показал 2,4 ммоль(НСОН)/г(кат).

*Исследования выполнены в рамках проекта РНФ 25-23-00333*

### Литература

- [1] *Hepburn C. et al.* The technological and economic prospects for CO<sub>2</sub> utilization and removal // *Nature* 2019 575:7781. Nature Publishing Group, 2019. Vol. 575, № 7781. P. 87–97.
- [2] *Rauch M., Strater Z., Parkin G.* Selective Conversion of Carbon Dioxide to Formaldehyde via a Bis(silyl)acetal: Incorporation of Isotopically Labeled C1 Moieties Derived from Carbon Dioxide into Organic Molecules // *J Am Chem Soc.* American Chemical Society, 2019. Vol. 141, № 44. P. 17754–17762.
- [3] *LeClerc H.O. et al.* The CO<sub>2</sub> Tree: The Potential for Carbon Dioxide Utilization Pathways // *ACS Sustain Chem Eng.* American Chemical Society, 2024.
- [4] *Banerjee A. et al.* Carbon dioxide utilization via carbonate-promoted C–H carboxylation // *Nature* 2016 531:7593. Nature Publishing Group, 2016. Vol. 531, № 7593. P. 215–219.
- [5] *Siebert M. et al.* Selective Ruthenium-Catalyzed Transformation of Carbon Dioxide: An Alternative Approach toward Formaldehyde // *J Am Chem Soc.* American Chemical Society, 2019. Vol. 141, № 1. P. 334–341.
- [6] *Lee D.-K., Kim D.-S., Kim S.-W.* Selective formation of formaldehyde from carbon dioxide and hydrogen over PtCu/SiO<sub>2</sub> // *Appl Organomet Chem.* 2001. Vol. 15, № 2. P. 148–150.
- [7] *Chan F.L. et al.* Low temperature hydrogenation of carbon dioxide into formaldehyde in liquid media // *Catal Today.* Elsevier, 2018. Vol. 309. P. 242–247.

## **СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ БЛОЧНО-ЯЧЕИСТЫХ КОНТАКТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ХЕМОСОРБЦИИ ОКСИДА ЦЕЗИЯ**

**Дубко А.И., Гаспарян М.Д., Грунский В.Н.**

*ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени  
Д.И. Менделеева», 125047. Миусская пл. 9, Москва, Россия*

*E-mail: dubko.a.i@muctr.ru*

Для улавливания паров соединений цезия на головных высокотемпературных операциях переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ) в настоящее время применяются в основном жидкостные абсорбционные методы и различные фильтрующие материалы, как правило, стекловолоконистые. Однако наиболее перспективными материалами для надежной фиксации цезия являются твердые хемосорбенты и минеральные матрицы, позволяющие значительно уменьшить количество вторичных радиоактивных отходов и упростить технологию их утилизации.

Контактные элементы (КЭ) на основе керамических высокопористых ячеистых материалов (ВРЯМ) представляются одними из самых перспективных подобных материалов, показавших высокую сорбционную емкость по оксиду цезия – основной форме его выделения в высокотемпературной окислительной среде. В работе [1] их синтез проводится по классической технологии воспроизведения структуры открытоячеистого пенополиуретана, согласно которой керамический тиксотропный шликер, сцепляясь с поверхностью полимерной матрицы, образует после ее деструкции в процессе высокотемпературного обжига прочно спеченный каркас, являющийся негативной репликой прекурсора. Основными компонентами шликера являются электрокорунд и глинозем с различной дисперсностью. Полученная керамическая основа служит носителем для нанесения сорбционно-активного слоя из смеси алюмозоля и кремнезоля в соотношении 30 : 70 по твердым оксидам алюминия и кремния, обеспечивающего образование в процессе хемосорбции с оксидом цезия его устойчивых алюмосиликатов: поллуцита и нефелина.

В настоящей работе продолжена оптимизация технологии синтеза контактных элементов на основе керамических ВРЯМ с целью повышения эффективности улавливания и сорбционной емкости при сохранении необходимых механических свойств для дальнейшей транспортировки и компактирования отработавших КЭ.



Исследования в данном направлении, проводящиеся в последние годы в России [2] и за рубежом [3], имеют тенденцию вовлечения в процесс хемосорбции не только нанесенного активного слоя, но и материала самой керамической основы в максимально возможной степени и, таким образом повышения суммарной сорбционной емкости.

Важнейшее значение в процессе синтеза имеет подбор наполнителя и основного связующего керамического шликера, а также их соотношения. В качестве наполнителя мы использовали шлифпорошок электрокорунда марки F 600, содержание которого в количестве 40 % масс. обеспечивает высокую механическую прочность КЭ (предел на сжатие  $> 1,5$  МПа). В качестве связующего выбрана доступная и достаточно технологичная керамическая литевая масса марки ТФС, содержащая оксиды алюминия и кремния в количестве 22 и 66 %, соответственно. Использование данной массы позволило снизить температуру спекания керамики до  $1350^\circ\text{C}$ . Жидкой фазой шликера является дистиллированная вода в количестве 28 % масс. сверх 100.

На финишной стадии синтеза КЭ на керамический каркас методом многослойной пропитки и многократной термообработки при температуре  $700^\circ\text{C}$  наносится активный слой из смеси алюмозоля и кремнезоля в отмеченном выше массовом соотношении 30 : 70 % или мольном соотношении нанодисперсных  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  1 : 4, что соответствует их содержанию в наиболее устойчивом алюмосиликате цезия – поллците ( $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ ). Оптималь-

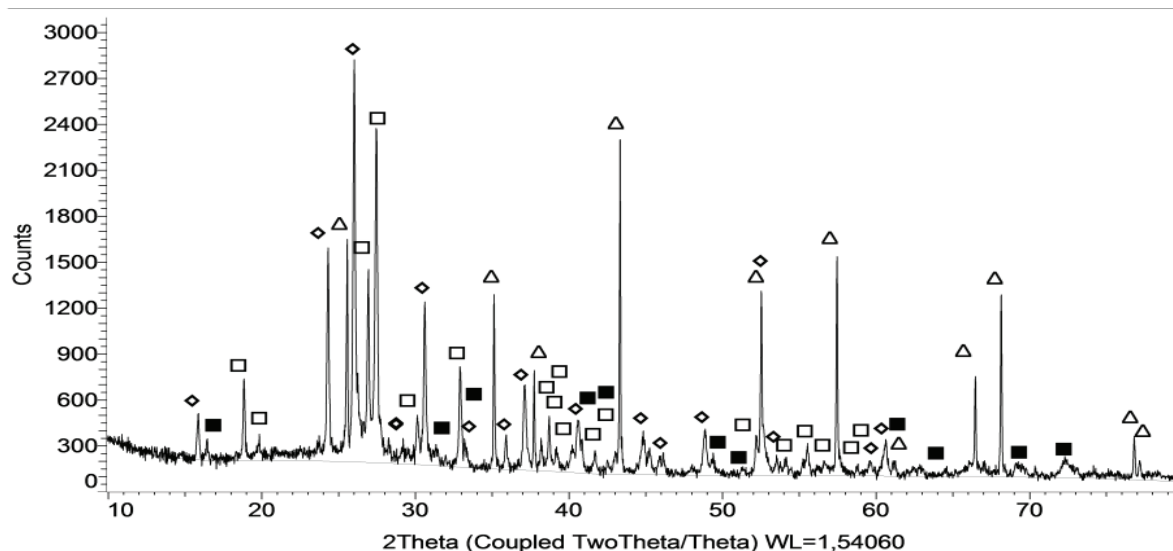


Рис 1. Дифрактограмма образца КЭ после испытаний:  $\Delta$  –  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  – 48 %,  $\blacksquare$  –  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  – 8 %,  $\diamond$  –  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$  – 39 %,  $\square$  –  $\text{CsAlSiO}_4$  5 %

ное содержание смеси оксидов алюминия и кремния на исходном керамическом каркасе определено в интервале 20-25 % масс.

Лабораторные испытания КЭ в процессе хемосорбции  $\text{Cs}_2\text{O}$ , генерированного кальцинацией  $\text{CsNO}_3$  при оптимальной температуре 900 °С, расходе газа-носителя (воздух) 1,5 л/мин и концентрации 0,003-0,01 г/л показали суммарную сорбционную емкость исследованных образцов не менее 0,4 г/г КЭ при эффективности улавливания не менее 99 %.

Типичный фазовый состав образца КЭ после испытаний, определенный методом рентгенофазового анализа, приведен на рис.1.

Кроме материалов керамической основы (корунд и муллит), идентифицированы алюмосиликаты цезия – поллуцит и нефелин.

Полученные результаты подтверждают высокую эффективность улавливания и сорбционную емкость контактных элементов нового поколения по оксиду цезия и перспективу их применения в системах газоочистки высокотемпературных процессов переработки ОЯТ.

*Работа выполнена при поддержке Проектного направления «Прорыв».*

## **Литература**

- [1] *Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Беспалов А.В. и др. // Экология промышленного производства. 2014. № 1. С.26-33.*
- [2] *Gasparyan M.D., Grunskii V.N., Mochalov Yu.S. etc. Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2023. V.57, N.6. P.1350-1360.*
- [3] *Jae Hwan Yang, Joo Young Yoon, Ju Ho Lee, Yung-Zun Cho // Annals of Nuclear Energy. 2017. V.103. P.29-35.*

## **ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ЦИПРОФЛОКСАЦИНА НАНОЧАСТИЦАМИ МАГНЕТИТА, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ**

**Дзеранов А.А.<sup>1,2,3</sup>, Панкратов Д.А.<sup>4</sup>, Бондаренко Л.С.<sup>1,3</sup>,  
Джардималиева Г.И.<sup>1,2</sup>, Кыдралиева К.А.<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup>Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Россия, Москва, E-mail: arturdzeranov99@gmail.com.*

*<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Россия, Черноголовка.*

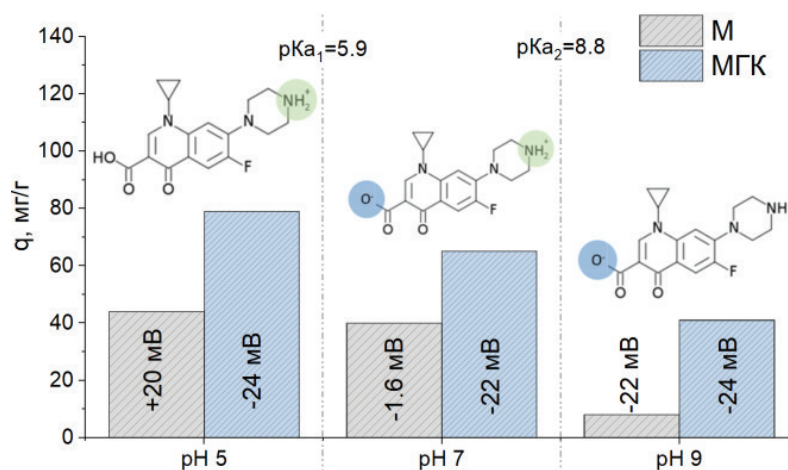
*<sup>3</sup>Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского, Россия, Москва.*

*<sup>4</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Россия, Москва.*

Понимание судьбы загрязняющих веществ в природных средах требует изучения сложных взаимодействий между минералами и природным органическим веществом. Учитывая, что природное органическое вещество в основном существует в ассоциации с минеральными поверхностями, в этом исследовании изучается рН-зависимая сорбция (рН 5–9) ионизируемого антибиотика ципрофлоксацина (ЦИП) на магнетите, модифицированном предварительно адсорбированной гуминовыми кислотами (МГК). Образование полианионного слоя ГК на заряженной поверхности наночастиц магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) служит примером рН-зависимых структур, которые подвергаются контролируемому протонированию и депротонированию посредством включения в состав рН-чувствительных полиэлектролитов. Даже при очень низких концентрациях антибиотика, такие как ЦИП, могут оказывать значительное неблагоприятное воздействие на окружающую среду и здоровье, включая токсичность (всего 0,004 мг/л [1]), аллергические реакции (например, 6,7 мг/л для ЦИП [2]) и стимулирование развития устойчивых к антибиотикам бактерий в долгосрочной перспективе [3,4]. Моделируя экологически значимые условия с помощью предварительно покрытых минералов, это исследование направлено на оценку сорбции по отношению к антибиотику по сравнению с исследованиями ГК или минеральных частиц по отдельности. Синтезированные НЧ охарактеризова-

ны методами рентгеновской дифракции, Мессбауэровской спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции  $N_2$ , динамического и электрофоретического рассеивания света, проведен анализ магнитных характеристик.

Магнетит, модифицированный ГК, значительно улучшил адсорбцию ЦИП в широком диапазоне pH (5, 7 и 9), несмотря на снижение удельной площади поверхности с 137 м<sup>2</sup>/г (немодифицированный Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) до 90 м<sup>2</sup>/г. Максимальная адсорбция на МГК (81 мг/г) наблюдалась при pH 5, что подчеркивает доминирующую роль протонированных видов ЦИП<sup>+</sup> в кислых условиях и усиливает катионообменные взаимодействия (рис.). Напротив, цвиттерионная форма ЦИП<sup>±</sup>, преобладающая при pH 7, продемонстрировала умеренное сродство, в то время как депротонированные виды ЦИП<sup>-</sup> при pH 9 показали минимальную сорбцию. Эти зависящие от pH различия в адсорбции ЦИП указывают на селективные взаимодействия со специфическими участками на МГК.



**Рис.** Изменение максимальной сорбционной ёмкости по отношению к ЦИП и дзета потенциала М и МГК в зависимости от pH сорбции (1 г/л сорбента, 200 мг/л ЦИП, 24 ч, 250 об/мин, 23 °С).

Изотермы адсорбции как для М, так и для МГК преимущественно соответствовали модели Ленгмюра. Сорбция цвиттерионного ЦИП<sup>±</sup> при pH 7 как для М, так и для МГК соответствовала модели Фрейндлиха, описывающая адсорбцию на гетерогенной поверхности с энергетической неоднородностью центров связывания сорбции. Кинетические исследования показали, что сорбция ЦИП на МГК соответствовала кинетике псевдо-второго порядка, характеризующейся быстрой начальной фазой адсорбции, за которой следует более медленный подход к равновесию. Помимо этого, на осно-

вании возможных взаимодействий ЦИП с М и МГК при различных значениях pH сорбции (взаимодействие с полярной и неполярной поверхностью ЦИП) рассчитывалось число эквивалентных монослоев ( $\Theta$ ) адсорбированного ЦИП.

В совокупности полученные результаты освещают важную роль минеральных-органических взаимодействий в управлении зависящим от pH удержания ЦИП, что дает понимание экологической судьбы и потенциальных рисков, которые представляет этот антибиотик в условиях окружающей среды.

*Д.А. Панкратов выражает благодарность государственному заданию МГУ имени М.В. Ломоносова №122040600057-3, а также Программе развития МГУ имени М.В.Ломоносова – ЦФПР-221-МЭСС за поддержку исследований. Низкотемпературная адсорбция азота проводилась в соответствии с государственным заданием 124013000757-0 с использованием оборудования АЦКП ФИЦ ПХФМХ РАН.*

## Литература

- [1] Shariati A., Arshadi M., Khosrojerdi M.A., Abedinzadeh M., Ganjalishahi M., Maleki A., Heidary M., Khoshnood S. // Front. Public Health. 2022. V. 10.
- [2] Brož P., Harr Th., Hecking C., Grize L., Scherer K., Jaeger K.A., Bircher A.J. // Allergy. 2012. V. 67. No. 5. P. 647-652.
- [3] Kuppusamy S., Kakarla D., Venkateswarlu K., Megharaj M., Yoon Y.-E., Lee Y.B. // Agriculture, Ecosystems & Environment. 2018. V. 257. P. 47-59.
- [4] Bao X., Qiang Z., Chang J.-H., Ben W., Qu J. // Journal of Environmental Sciences. 2014. V. 26. No. 5. P. 962-969.



# ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННОГО АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СОРБЕНТА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА ИЗ СТОЧНЫХ ВОД Г. АЛЬМЕТЬЕВСК РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН

Еланская О.Е.<sup>1</sup>, Назарова Н.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Альметьевский филиал Казанского национального исследовательского технического университета им. А.Н. Туполева-КАИ, Российская Федерация, Альметьевск, E-mail: olga.yelanskaya@mail.ru.

<sup>2</sup>Альметьевский филиал Казанского национального исследовательского технического университета им. А.Н. Туполева-КАИ, Российская Федерация, Альметьевск, E-mail: wnl\_08@mail.ru.

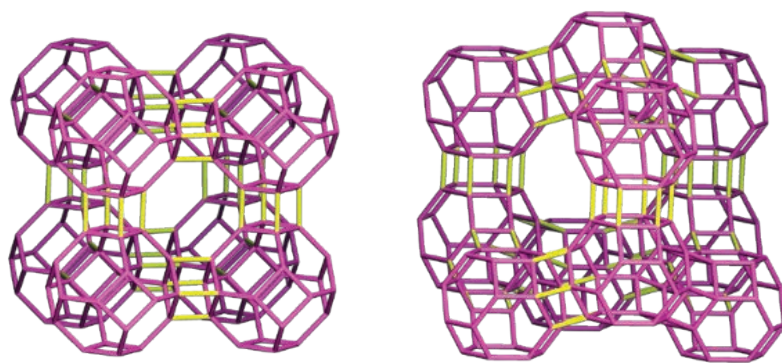
Город Альметьевск, являющийся ключевым центром нефтедобывающей промышленности Республики Татарстан, характеризуется значительным антропогенным воздействием на водные экосистемы, обусловленным поступлением соединений железа ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) со сточными водами нефтеперерабатывающих предприятий и коммунальных систем. Превышение предельно допустимой концентрации (ПДК) железа (0,3 мг/л) в локальных водоёмах индуцирует формирование оксидных отложений, что приводит к коррозии гидротехнических сооружений и деградации водных биоценозов. В качестве перспективного решения данной проблемы рассматриваются сорбционные технологии на основе природных алюмосиликатов, таких как цеолиты, благодаря их экономической доступности (месторождение «Татарско-Шатрашанское», Дрожжановский район, РТ) и выраженным ионообменным свойствам. Однако природные цеолиты требуют направленной модификации для усиления селективности к целевым загрязнителям – ионам железа.

Цель работы: оптимизация физико-химических характеристик алюмосиликатного сорбента посредством комбинированной модификации и оценка его эксплуатационной эффективности в условиях реальных сточных вод г. Альметьевск. Исследования проводились в отделе обеспечения экологического надзора Юго-Восточного территориального управления Министерства экологии и природных ресурсов Республики Татарстан.

Исходные материалы для исследования: цеолиты образцы типа LTA и FAU из Татарско – Шатрашанского месторождения (состав: 55–60 %  $\text{SiO}_2$ , 18–22 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и сточные воды: пробы отобраны из канализационных си-

стем нефтеперерабатывающего завода (концентрация Fe – 25–45 мг/л, pH 5,5–6,8).

Алюмосиликатный каркас цеолитов, образованный тетраэдрическими фрагментами  $[\text{SiO}_4]$  и  $[\text{AlO}_4]^-$ , формирует трёхмерную пористую структуру с каналами (рис. 1). Высокая удельная поверхность (500–700 м<sup>2</sup>/г) и ионообменная ёмкость обеспечивают селективное связывание ионов  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ .



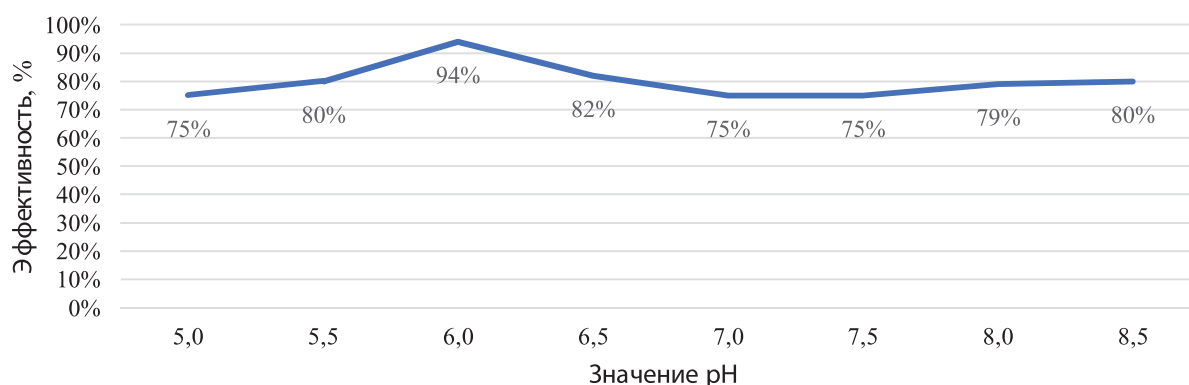
**Рис. 1.** Алюмосиликатный каркас цеолита типа LTA (слева) и цеолита типа FAU (справа). Вершины = Al или Si, атомы кислорода не визуализированы

Для оптимизации сорбционных свойств применены три стратегии модификации: химическая функционализация посредством обработки образцов 10 %-ными растворами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  при кипячении (массовое соотношение твёрдой фазы к жидкости – 1:10), термическая активация – кальцинация в муфельной печи при 300 °С (скорость нагрева – 5 °С/мин, время выдержки – 2 ч) и механическая диспергация с помощью измельчения в шаровой мельнице до достижения размера частиц 0,5–0,1 мм (исходный размер – 6–8 мм).

Установлено влияние модификации на структуру сорбента. Так, химическая обработка увеличила удельную поверхность цеолита FAU с 450 до 620 м<sup>2</sup>/г за счёт вымывания катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и образования мезопор. Термическая активация привела к дегидратации цеолита LTA и стабилизации его каркаса (пики  $2\theta = 7.1^\circ, 10.1^\circ$  на рентгенограмме).

Максимальная степень извлечения  $\text{Fe}^{3+}$  (94 %) достигнута для химически модифицированного цеолита FAU при pH 6 (рис. 2). В динамических условиях сорбционная ёмкость составила 28 мг/г при времени контакта 30 мин.

Обработка проб из г. Альметьевск показала снижение концентрации Fe: с 38 до 0,25 мг/л (эффективность 99,3 %) для цеолита FAU (химическая мод.) и с 42 до 2,1 мг/л (95 %) для цеолита LTA (термическая мод.).



**Рис. 2.** Зависимость степени удаления Fe от pH среды для модифицированных цеолитов (ось X – pH, ось Y – эффективность, %)

**Таблица** Сравнение методов модификации

Параметр	Исходный	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	Термическая
Ёмкость, мг/г	5,2	32,1	28,7	18,4
Эффективность, %	12	94	89	73

Механизм сорбции предлагаемого адсорбента основан на следующих доминирующих процессах: ионообменного замещения  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$  в цеолитовой матрице на  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  и хемосорбции за счёт взаимодействия с кислотными центрами, созданными при химической активации.

Химически модифицированные цеолиты типа FAU/LTA демонстрируют повышенную сорбционную ёмкость (до 32,1 мг/г) и стабильность в диапазоне pH 4–8. Регенерация 0,1 М HCl позволяет восстановить 85 % исходной активности после трёх циклов, что подтверждает рентабельность технологии для очистки промышленных стоков.

Практическая значимость работы: внедрение сорбента в системы водоочистки г. Альметьевск обеспечит снижение эксплуатационных затрат на 40 % по сравнению с традиционной коагуляцией и минимизирует экологические риски.

## Литература

- [1] Государственный доклад «О состоянии природных ресурсов и об охране окружающей среды Республики Татарстан в 2023 году». – Казань, 2024. – С. 402.
- [2] Елинсон, И.С. Синтез и свойства новых сорбционных материалов на основе льняной костры / И.С. Елинсон [и др.] // Труды 3-ей научно-техн. конф. «Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии», – Гродно, 1998. – С. 169-174.

- [3] *Шайхиев И.Г.* Очистка водных сред от ионов тяжелых металлов отходами льноперерабатывающей промышленности / И. Г. Шайхиев, Э. М. Хасаншина // Материалы III научной конф. «Промышленная экология и безопасность», – Казань, 2008. – С. 151-152.
- [4] ПНД Ф 14Л:2:4.50-96 / Методика измерений массовой концентрации общего железа в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой. // СПС КонсультантПлюс.
- [5] *Никифорова Т.Е.* Сорбционные свойства короткого льняного волокна по отношению к ионам тяжелых металлов / Т. Е. Никифорова [и др.] // Тезисы докладов Междун. научно-техн. конф. «Актуальные проблемы переработки льна в современных условиях», – Кострома: КГТУ, 2002. – С. 123-124.

## **ВЛИЯНИЕ ПОЛОЖЕНИЕ НИТРОГРУППЫ НА ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНУЮ ВОДОРОДНУЮ СВЯЗЬ В МОЛЕКУЛЕ НИТРОГИДРОКСИМЕТИЛАЗОБЕНЗОЛА**

**Федорова А.А., Лефедова О.В.**

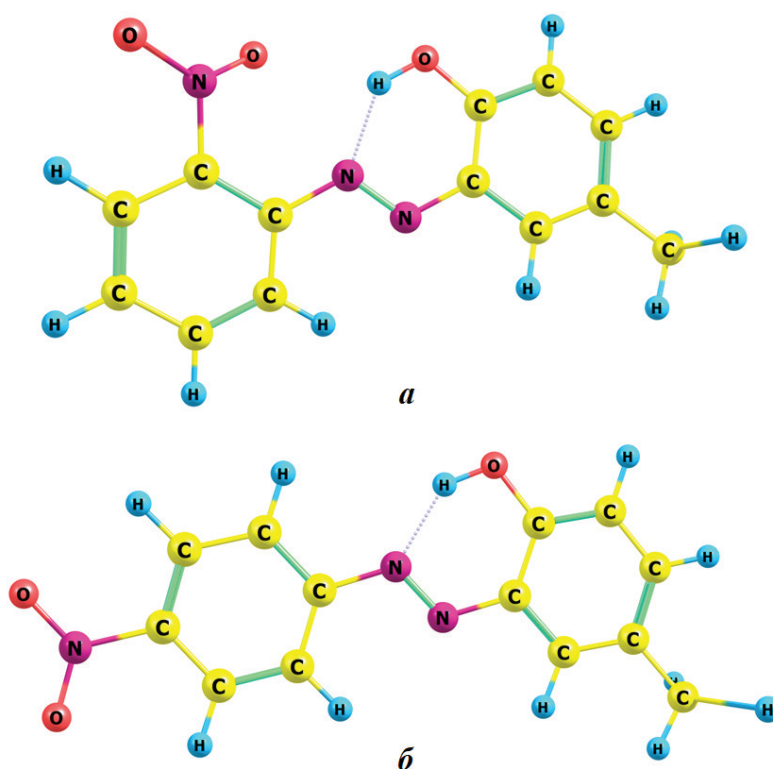
*ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново, 153000, Россия*

*E-mail: fedorova@isuct.ru*

Изучено строение молекул 2-нитро- и 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (2НАБ и 4НАБ, соответственно) в газовой фазе. Установлено влияние нитрогруппы на параметры внутримолекулярной водородной связи (ВМВС).

Теоретические расчеты проводились при 298.15К в рамках DFT с использованием функционала *cam-B3LYP*. С целью поиска вероятных конформеров для молекул 2НАБ и 4НАБ нами проведено сканирование угла  $C-C-N=N$  вращения нитробензольного кольца относительно  $-N=N-$  связи с шагом  $10^\circ$ . В молекуле 2НАБ найдено четыре конформера, в молекуле 4НАБ – два конформера. На рисунке представлены структуры с наиболее низкой энергией, в таблице приведены параметры образующейся ВМВС.

Расчеты показывают, что ВМВС в молекуле 2НАБ может образовываться между  $\alpha$ - и  $\beta$ -атомами азота  $-N=N-$  и атомом водорода  $-OH$  группы, в молекуле 4НАБ ВМВС образуется только  $\beta$ -атом азота азогруппы. Образование ВМВС повышает компланарность молекулы, причем 4НАБ является более компланарной. Сравнение значений энергий ВМВС для 2НАБ



**Рис. 1.** Оптимизированные структуры конформеров 2НАО и 4НАО с наиболее низкой энергией для газовой фазы

**Таблица 2.** Характеристики ВМВС для молекул 2НАО и 4НАО в газовой фазе

Изомер	ВМВС (атом -N=N-)	E <sub>ВМВС</sub> , кДж/моль		длина связи, Å		угол O-H...N, °	
		расчет	[1]	расчет	[1]	расчет	[1]
2НАО	β	46.621	16.74÷62.76	1.744	1.50÷2.20	138.13	130÷180
4НАО	β	76.126	58.62÷167.4	1.729		142.61	

и 4НАО, рассчитанных по разности энергий основного состояния соответствующих изомеров с наличием и отсутствием водородных связей, показывает, что они отличаются более чем в 1.5 раза. В соответствии с классификацией [1] образующуюся ВМВС в 2НАО следует относить к умеренно сильной, а для 4НАО к сильной водородной связи со значительным вкладом электростатической составляющей. Можно предположить, что водородная связь между протоном гидроксигруппы и β-атомом азота азогруппы будет сохраняться и в индивидуальных растворителях для обоих изомеров [2].



## Литература

- [1] Hydrogen Bonding in Organic Synthesis, Ed.by Petri M.Pihko , 2009, VCH; 395 p.
- [2] Zollinger H. Diazo Chemistry I, Aromatic and heteroaromatic compounds / Weinheim; New York; Basel ; Cambridge; Tokyo : VCH, 1994, 453 p.

# КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАПРЯЖЕННЫХ НЕНАСЫЩЕННЫХ КАРБОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Флид В.Р., Шамсиев Р.С., Дураков С.А., Замалютин В.В.**

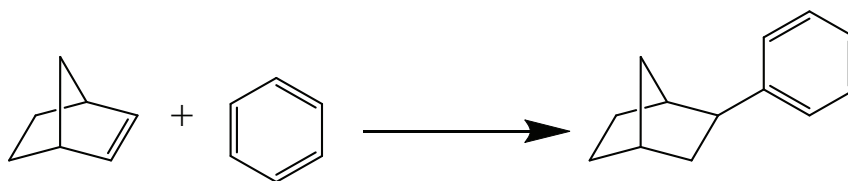
*МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

Напряженные карбоциклические соединения являются важнейшими объектами в органической химии углеводородов и их производных. Применение каталитических методов и подходов позволяет получать на их основе уникальные соединения при помощи весьма ограниченного количества технологических стадий. Особенностью таких реакций является реализация возможности использования дополнительной энергии напряжения, заключенной в карбоциклической структуре, для решения вопросов селективности различного уровня – регио-, стерео-, энантио-. Перспективными представителями таких соединений являются норборнадиен (НБД) и норборненовые (НБ) производные. Каталитические процессы с их участием открывают возможности для синтеза труднодоступных полициклических углеводородов. Эффективное сочетание синтетических приемов, таких как циклодимеризация, содимеризация, метатезис, изомеризация, аллилирование и гидрирование, позволяет разработать уникальную стратегию получения насыщенных и ненасыщенных карбоциклических структур [1].

Проблемы избирательности в многомаршрутных реакциях с участием НБД и его производных приобретают первостепенную важность. На примере реакций гомодимеризации и аллилирования НБД и НБ, их содимеризации с эфирами акриловой кислоты и метилвинилкетонem показана возможность регулирования скоростью и селективностью различного уровня. Исследованы пути формирования никелевых и палладиевых катализаторов, спектральными и изотопными методами выявлены ключевые интермедиаты, установлены кинетические закономерности, предложены непротиворечивые механизмы [2].

Разработаны новые технологичные гетерогенные катализаторы для реакций аллилирования, димеризации и арилирования норборненов. Подробно изучены кинетические закономерности гидрирования напряженных диенов, обнаружены новые перегруппировки, связанные с гидридным переносом. Проведено сопоставление эффективности гомогенных металлокомплексных и гетерогенных катализаторов, выявлены общие черты в реакционных механизмах [3,4].

Примером новых гетерогенно-каталитических процессов является арилирование НБ и его производных, позволяющее вводить фенильные заместители в углеродный скелет НБ (Рис.) [5].



**Рис.** Схема арилирования норборнена бензолом

При арилировании НБ с использованием цеолитных катализаторов (НУ, NMOR, HZSM-5 и др.) в среде углеводородных растворителей или самих аренов (бензол, толуол, о-, м-, п-ксилолы и др.) внедрение молекулы НБ происходит по связи С–Н ароматического кольца с образованием моно-, ди- и (в ряде случаев) три-замещенных арилнорборненов. Реакция на гетерогенных катализаторах протекает в течение 8 часов при 70°C без использования инертной атмосферы, с полной конверсией НБ и высокой селективностью (до 95 %) по индивидуальным арилнорборненам.

На основе комплекса физико-химических, кинетических и изотопных методов установлено строение образующихся продуктов. Сделаны предположения о механизме действия цеолитных катализаторов. Разработаны и оптимизированы условия получения некоторых индивидуальных соединений. Получены новые данные об участии в этой реакции широкого круга аренов и НБН-производных. Показана возможность управления направлениями внедрения НБН в ароматическое кольцо, учитывающая стерические особенности субстратов.

Выполнено квантово-химическое моделирование никель- и палладий-катализируемых процессов с участием НБ и НБД [6,7]. Теоретические подходы позволили осуществить молекулярный дизайн каталитических систем, детализировать механизмы, предсказать наиболее вероятные маршруты реакций и оптимизировать условия их протекания.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта №23-73-00123.*

### **Литература**

- [1] Флид В.Р., Грингольц М.Л., Шамсиев Р.С., Финкельштейн Е.Ш. // Успехи химии. 2018. Т. 87. С. 1169-1193.
- [2] Замалютин В.В., Окунева Е.В., Флид В.Р. // Катализ в промышленности. 2024. Т. 24. № 4. С. 35-59.
- [3] Zamalyutin V.V., Shamsiev R.S., Flid V.R. // Russ. Chem. Bull. 2022. V. 71. P. 2142-2151.
- [4] Замалютин В.В., Кацман Е.А., Флид В.Р. // Нефтехимия. 2023. Т. 63. С. 42-49.
- [5] Замалютин В.В., Кацман Е.А., Флид В.Р. // Нефтехимия. 2023. Т. 63. С. 266-275.
- [6] Шамсиев Р.С., Флид В.Р. // Кинетика и катализ. 2024. Т. 65. № 3. С. 317-326.
- [7] Egiazaryan K.T., Shamsiev R.S., Flid V.R. // Russ. Chem. Bull. 2023. V. 72. P. 838-846.

## **МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫЕ ГЛЮКОЗОЙ ГРАНУЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СОРБЕНТЫ С ВВЕДЕНИЕМ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ**

**Гаркушина И.С.**

*Филиал федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» – Институт высокомолекулярных соединений, Россия, Санкт-Петербург, E-mail: irin-gl6@yandex.ru.*

Глюкоза находит широкое применение в пищевой промышленности, а также в медицине и биотехнологии. Производство глюкозы осуществляется путем гидролиза крахмалосодержащих растений с последующей многостадийной очисткой от примесей и кристаллизацией. Поэтому актуальной проблемой является селективное извлечение глюкозы из многокомпонентного раствора, что в дальнейшем позволит снизить многостадийность процесса очистки и, соответственно, стоимость производства.

Молекулярно импринтированные сорбенты селективно взаимодействуют с целевой молекулой в присутствии близких по химической структуре соединений. Однако при синтезе полимерных сорбентов обычно используются мономеры не способные к сильным взаимодействиям с инертными молекулами, в частности, глюкозы. Поэтому существует необходимость

создания сорбентов, способных к сильным межмолекулярным взаимодействиям с инертной молекулой сорбтива.

С этой целью был разработан синтез полимеров методом молекулярного импринтинга путем самосборки мономеров 2-гидроксиэтилметакрилата и этиленгликоль диметаркилата в присутствии смеси глюкозы с аффинным лигандом к ней, борной кислотой. Для создания гранул синтез осуществлялся гетерогенной полимеризацией в эмульсии Пикеринга, в качестве дисперсионной среды был использован коллоидный раствор нанокомпозиции Se – поли(винилпирролидон). Для формирования селективных сорбционных центров в процессе синтеза была добавлена смесь БК и глюкозы (4 мол.%, 6 мол.% и 8 мол.% по сорбтиву). В качестве инициатора была использована система – персульфат аммония и аскорбиновая кислота.

Установлено, что введение БК и матричных молекул глюкозы не оказало влияния на эффективность полимеризации: выходы и время синтеза оставались постоянными. Были изучены гранулометрический состав и физико-химические свойства полученных сорбентов.

## **АКТИВАЦИЯ РЕАГЕНТОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА НА МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСАХ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ**

**Гогильчин А.С.<sup>1</sup>, Краснякова И.О.<sup>2</sup>, Краснякова Т.В.<sup>1,2</sup>, Митченко С.А.<sup>1</sup>**

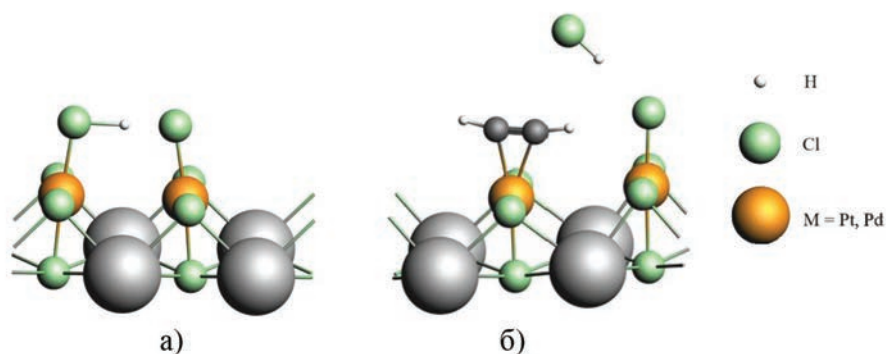
*<sup>1</sup>Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, Российская Федерация, г. Донецк. E-mail: agogilchin@mail.ru*

*<sup>2</sup>Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов Южного федерального университета, Российская Федерация, г. Ростов-на-Дону*

В последние десятилетия ведутся интенсивные поиски новых каталитических систем гидрохлорирования ацетилена (ГХА) – многотоннажного процесса синтеза винилхлорида, полимеризацией которого получают широко востребованный пластик поливинилхлорид (ПВХ) [1]. Работы в этом направлении обусловлены экологическими проблемами, связанными с использованием при промышленном производстве винилхлорида в качестве катализатора высокотоксичной легко возгоняемой сулемы, нанесенной на активированный уголь. Осмысленный подход к разработке альтернатив-

ных ртутному катализаторов возможен при понимании механизма каталитического действия. Одним из путей установления механизма реакции является его квантово-химическое моделирование. В многочисленных публикациях [2<sup>41</sup>], освещающих маршруты ГХА, нет однозначного ответа на вопрос, что представляет собой стартовый интермедиат реакции – результат координации к комплексу металла ацетилена [5–8] или хлористого водорода [9–11]. В настоящей работе приведены результаты теоретической оценки возможности связывания предварительно механоактивированными хлоридными комплексами Pt(II) и Pd(II) реагентов ГХА – HCl и C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

Для координации молекулы реагента комплекс металла должен иметь вакансию в координационной сфере – такие состояния [MCl<sub>3</sub>]<sup>–</sup> (M = Pt, Pd) генерируются на поверхности солей K<sub>2</sub>MCl<sub>4</sub> (M = Pt, Pd) в результате предварительной механоактивации в атмосфере непредельных соединений [12–14]. Согласно результатам DFT-моделирования при вхождении в координационную сферу Pt(II) молекулы хлористого водорода (рис. 1, а) энтальпия системы уменьшается на 18.6 ккал/моль, связь H–Cl удлиняется – расстояние между атомами водорода и хлора возрастает почти на 0.3 Å, а частота валентных колебаний H–Cl снижается примерно в 4 раза, с 2829 до 701 см<sup>–1</sup>. Связывание ацетилена в π-комплекс комплексами Pt(II) (рис. 1, б) также вызывает понижение энтальпии системы, причем более значительное – на 37.9 ккал/моль, и приводит к удлинению тройной C–C связи на 0.24 Å с уменьшением частоты валентных колебаний с 1993 до 1797 см<sup>–1</sup>. В этом состоянии наблюдается перестройка системы – линейная геометрия ацетиленового фрагмента искажается за счет отклонения атомов водорода. Образующийся π-комплекс практически симметричен: расстояние между атомом Pt и атомами углерода мало отличаются – 2.179 и 2.174 Å. Заряды Хиршфельда на атомах углерода также близки: -0.012 и -0.015 соответственно.



**Рис. 1.** Оптимизированные геометрии комплексов [MCl<sub>3</sub>]<sup>–</sup> (M = Pt, Pd) с координированными реагентами: а) хлороводородом, б) ацетиленом



Несколько иная ситуация наблюдается при координации молекулы HCl к металлокомплексу Pd(II): в этом случае энтальпия системы возрастает до 4.3 ккал/моль. Удлинение связи H-Cl несколько меньше ( $\sim 0.23$  Å), чем при связывании хлористого водорода комплексом Pt(II), равно как и уменьшение частоты валентных колебаний H-Cl – всего до  $794\text{ см}^{-1}$ .  $\pi$ -комплексобразование ацетилена к Pd(II) также сопровождается меньшими изменением энтальпии (-5.8 ккал/моль), удлинением связи C $\equiv$ C и смещением полосы валентных колебаний C-C.  $\pi$ -Комплекс в этом случае более асимметричен: расстояние между атомом Pd и атомами углерода ацетиленового фрагмента составляют 2.174 и 2.240 Å. Заряды Хиршфельда на атомах углерода здесь по абсолютной величине выше, чем в  $\pi$ -ацетиленовом комплексе Pt(II), и существенно отличаются 0.021 и -0.038.

Более благоприятная термодинамика связывания ацетилена в  $\pi$ -комплекс соответствующего металла по сравнению с координацией последним молекулы HCl свидетельствует о том, что для механоактивированных солей  $K_2MCl_4$  ( $M = Pt, Pd$ ) ацетилен является лучшим лигандом, чем хлористый водород, и реакция ГХА начинается с активации  $C_2H_2$ , а не HCl. При вхождении ацетилена в координационную сферу Pt энтальпия системы понижается сильнее, чем в случае Pd. Это согласуется с имеющимися представлениями [15] об устойчивости  $\pi$ -ацетиленовых комплексов платины по сравнению с палладиевыми аналогами и экспериментальными фактами: для механоактивированной в атмосфере ацетилена соли  $K_2PtCl_4$  в ИК-спектре диффузного рассеяния света наблюдается [16] полоса валентных колебаний тройной C $\equiv$ C связи при  $2095\text{ см}^{-1}$ , в случае аналогично обработанной соли  $K_2PdCl_4$  такая полоса не зафиксирована. Отметим, что даже небольшого различия в зарядах на атомах углерода в  $\pi$ -комплексе Pt(II) достаточно, чтобы в ацетиленовом фрагменте возник дипольный момент, и валентные колебания тройной C $\equiv$ C связи проявились в спектре. Ослабление C $\equiv$ C связи с увеличением ее длины проявляется как в теоретическом, так и в экспериментальном спектрах bathochromic сдвигом частоты валентных колебаний тройной C $\equiv$ C связи примерно на  $200\text{ см}^{-1}$ , что согласуется с данными [17].

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, бюджетная тема “Каталитические превращения углеводов и их производных в гомогенных и гетерогенных условиях с образованием новых связей C–C, S–O и C–элемент (FRES-2023-0005)”.*

## Литература

- [1] Zhong J., Xu Y., Liu Z. // *Green Chemistry*. 2018. Vol. 20. No. 11. P. 2412–2427.
- [2] Shao H., Lu Y., Liang X., Li C. // *Catalysts*. 2024. Vol. 14. P. 93.
- [3] Zhu M., Kang L., Su Y., Zhang S., Dai B. // *Canadian Journal of Chemistry*. 2013. Vol. 91. P. 120–125.
- [4] Chen Z., Wang S., Zhao J., Lin R. // *ACS Catalysis*. 2024. Vol. 14. No. 2. P. 965–980.
- [5] Kaiser S.K., Fako E., Manzocchi G., Krumeich F., Hauert R., Clark A.H., Safonova O.V., López N., Pérez-Ramírez J. // *Nature Catalysis*. 2020. Vol. 3. P. 376–385.
- [6] Wang X., Chen W., Lei X., Lei C., Zhu N., Huang B. // *Coordination Chemistry Reviews*. 2024. Vol. 500. P. 215541.
- [7] Zhao Y., Zhao F., Kang L. // *Journal of Molecular Modeling*. 2018. Vol. 24.
- [8] Qi H., Li Q., Mo Z., Zhang X., Song L. // *Molecular Simulation*. 2017. Vol. 43. No. 1. P. 28–33.
- [9] Giulimondi V., Vanni M., Damir S., Zou T., Mitchell S., Krumeich F., Ruiz-Ferrando A., López N., Gata-Cuesta J.J., Guillén-Gosálbez G., Smit J.J., Johnston P., Pérez-Ramírez J. // *ACS Catalysis*. 2024. Vol. 14. P. 13652–13664.
- [10] Giulimondi V., Ruiz-Ferrando A., Giannakakis G., Surin I., Agrachev M., Jeschke G., Krumeich F., López N., Clark A.H., Pérez-Ramírez J. // *Nature Communications*. 2023. Vol. 14. P. 5557.
- [11] Zhao C., Guan Q., Li W. // *Inorganic Chemistry Frontiers*. 2019.
- [12] Mitchenko S.A., Khomutov E.V., Kovalenko V.V. // *Inorganica Chimica Acta*. 2001. Vol. 320. No. 1–2. P. 31–37.
- [13] Krasnyakova T.V., Zhikharev I.V., Mitchenko R.S., Burkhovetski V.I., Korduban A.M., Kryshchuk T.V., Mitchenko S.A. // *Journal of Catalysis*. 2012. Vol. 288. P. 33–43.
- [14] Krasnyakova T.V., Nikitenko D.V., Mitchenko S.A. // *Kinetics and Catalysis*. 2020. Vol. 61. No. 1. P. 58–79.
- [15] Херберхольд М. Комплексы металлов. Комплексы с моноолефиновыми лигандами / пер. с англ. В.А. Голодова, Г.В. Танеевой. М.: Мир, 1975. 456 с.
- [16] Mitchenko S.A., Krasnyakova T.V., Mitchenko R.S., Korduban A.N. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2007. Vol. 275. P. 101–108.
- [17] Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / пер. с англ. М.: Мир, 1991. 536 с.

## **РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ШИРОКОГО НАЗНАЧЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ**

**Голубева О.Ю., Аликина Ю.А., Бразовская Е.Ю., Алексеев А.А.**

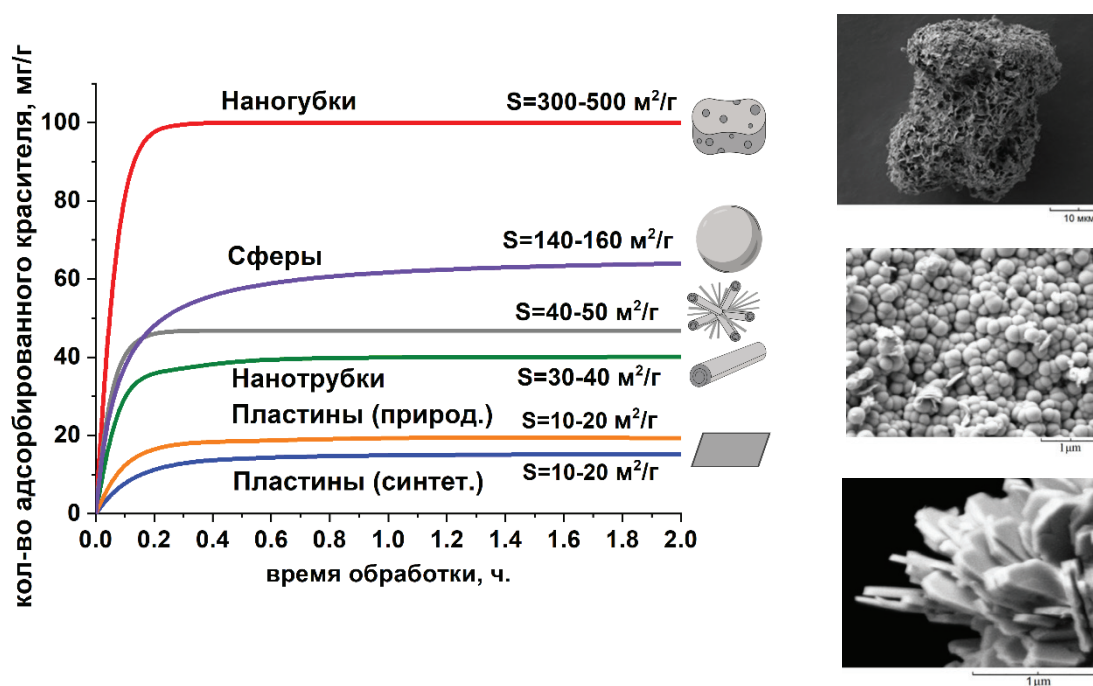
*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (Филиал НИЦ  
«КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»-ПИАФ-ИХС), Россия, г. Санкт-  
Петербург, E-mail: olga\_isc@mail.ru*

Пористые алюмосиликаты обладают большим потенциалом для разработки инновационных материалов широкого назначения, в частности, для получения медицинских сорбентов (носителей лекарственных препаратов, энтеросорбентов, материалов для аппликационной сорбции), катализаторов и их носителей, матриц для стабилизации металлических наночастиц и кластеров, сорбентов для очистки промышленных и сточных вод, наполнителей полимерных нанокомпозитов). К наиболее интересным представителям пористых алюмосиликатов можно отнести силикаты с каркасной (цеолиты) и слоистой структурой (глины).

Природные глинистые минералы и цеолиты являются сложными и непостоянными по составу многокомпонентными системами. Их физико-химические свойства существенно зависят от содержания основной фазы в породе, типа катионнообменной формы и состава примесей. Эти обстоятельства ограничивают более широкое использование природных алюмосиликатных минералов в ряде областей, особенно в тех, где необходимо постоянство структурных и физико-химических характеристик. Использование синтетических материалов вместо природного сырья может рассматриваться как один из возможных путей разработки новых материалов и технологий, позволяющих решить задачи импортозамещения, в том числе в таких областях, как медицина и катализ.

В Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова на протяжении многих лет развивалась научная школа в области гидротермального синтеза и исследования пористых алюмосиликатов. В последние десятилетия исследования в направлении изучения механизмов кристаллизации, влияния условий гидротермального синтеза на ход кристаллизации и морфологию слоистых и каркасных алюмосиликатов различных структурных типов были значительной расширены. В результате были определены опти-

мальные условия синтеза и разработаны технологии получения целой линейки пористых алюмосиликатов с заданными характеристиками. Так, был разработан метод гидротермального синтеза алюмо-магниевого монтмориллонита состава  $\text{Na}_{2x}(\text{Al}_{2(1-x)}\text{Mg}_{2x})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Впервые было показано, что в гидротермальных условиях можно проводить направленный синтез слоистых силикатов со структурой монтмориллонита с заданными характеристиками, такими как химический состав, размер частиц, свойства поверхности, катионно-обменная емкость, микроструктурными и пористо-текстурными, а также сорбционными характеристиками и каталитической активностью. Установлено влияние условий гидротермального синтеза на ход кристаллизации и морфологию слоистых силикатов со структурами галлуазита ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) и каолинита ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), а также исследованы условия взаимной трансформации слоистых наноструктур с различной морфологией [1]. Определены оптимальные условия синтеза алюмосиликатов подгруппы каолинита с заданной морфологией частиц – пластинчатой, сферической, губчатой и трубчатой. Впервые показана возможность синтеза наногубчатых алюмосиликатов [2]. Определены либо оптимизированы условия синтеза цеолитов различных структурных типов с заданными размерами частиц и различной пористостью. Впервые показана зависимость сорбционной способности (рис. 1) и биологической активности алюмосиликатов от морфологии их частиц [1].



**Рис. 1.** Сорбционная способность алюмосиликатов подгруппы каолинита  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  с различной морфологией частиц в отношении катионного красителя метиленового синего

В докладе будут представлены результаты исследования возможностей использования синтетических алюмосиликатов (монтмориллонитов, каолинитов, цеолитов) в медицине, в частности в области энтеро- и гемосорбции, при разработке систем адресной доставки лекарственных препаратов с пролонгированным и рН-контролируемым выходом активного вещества в различных средах, а также компонентов раневых покрытий. Монтмориллониты, алюмосиликаты подгруппы каолинита с различной морфологией частиц и цеолиты структурных типов Beta, Rho и Y были получены в гидротермальных условиях и охарактеризованы комплексом физико-химических методов исследования. Будут представлены результаты изучения адсорбции и десорбции модельных лекарственных препаратов (тиамина гидрохлорида, 5-фторурацила) из пористых алюмосиликатных матриц различного химического состава в различных средах, моделирующих среды организма, адсорбции маркеров эндогенной интоксикации (метиленового голубого), способности алюмосиликатов к биодеградации в средах организма, а также исследования биологической активности, в частности цитотоксичности и гемолитической активности синтетических алюмосиликатов. Исследования сорбционной способности синтетических алюмосиликатов в отношении модельных белковых препаратов различного молекулярного веса и степени ионогенности показали значительные перспективы их использования для решения широкого круга задач медицины и аналитической химии, например, для создания хроматографических систем для экстракции белков из сложных смесей, энтеросорбентов, раневых и ожоговых покрытий, в перспективе – отечественных гемосорбентов [3].

Разработанные авторами подходы к синтезу алюмосиликатов позволяют получать сорбенты в виде гранулированных образцов заданной формы, что позволяет избежать стадии введения связующего с последующим снижением сорбционных характеристик. Значительный интерес с точки зрения получения объёмных сорбентов с заданной формой является геополимеризация природного алюмосиликатного сырья – каолина, бентонита, талька и др. Так, было установлено, что в условиях щелочной активации метакаолинита при определённых условиях могут быть получены гранулированные цеолиты A и Y, обладающие высокой сорбционной ёмкостью и механической прочностью. Таким образом, такой подход позволяет цеолитовые сорбенты без использования гидротермальной обработки и добавления связующих компонентов.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-19-00076, <https://rscf.ru/project/25-19-00076/>*



## Литература

- [1] Golubeva O.Y., Alikina Y.A., Brazovskaya E.Y. Particles Morphology Impact on Cytotoxicity, Hemolytic Activity and Sorption Properties of Porous Aluminosilicates of Kaolinite Group // *Nanomaterials (Basel)*. 2022. 12, 2559.
- [2] Golubeva O.Yu., Alikina Yu.A., Khamova T.V., Vladimirova E.V., Shamova O.V.. Aluminosilicate nanosponges: synthesis, properties, and application prospects // *Inorganic Chemistry*. 2021. 60. 22. 17008–17018.
- [3] Golubeva O.Yu., Alikina Yu.A. The peculiarities of oxytocin, albumin and immunoglobulin adsorption by synthetic montmorillonites in a simulated body fluid // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2024. V. 682. P. 132949.

## ГИДРОТЕРМАЛЬНО КАРБЕНИЗИРОВАННЫЕ БИОУГЛИ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ: ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА И ТИПА СЫРЬЯ НА АДСОРБЦИЮ CO<sub>2</sub>

**Грабчак А.А.<sup>1</sup>, Жаркова С.А.<sup>2</sup>, Грушевенко Е.А.<sup>1</sup>, Куликова М.В.<sup>1</sup>,  
Баженов С.Д.<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена  
Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Россия, Москва,  
E-mail: ale.grabchak@ips.ac.ru.*

*<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреж-  
дение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический  
университет».*

В последние десятилетия большое внимание уделяется рационально-  
му природопользованию и снижению антропогенной нагрузки на окружа-  
ющую среду, в частности снижению техногенных выбросов CO<sub>2</sub>. Традици-  
онно для этих целей используется химическая абсорбция растворами алка-  
ноламинов, однако этот метод крайне энергозатратен и требует утилизации  
отработанных абсорбентов. В качестве перспективной альтернативы рас-  
сматривается адсорбционное улавливание CO<sub>2</sub> на микропористых углерод-  
ных сорбентах, что обусловлено рядом преимуществ: низким энергопотре-  
блением процесса, возможностью целенаправленной модификации пори-  
стой структуры и химии поверхности адсорбента, а также высокой терми-  
ческой и химической стабильностью материалов [1]. Ключевым аспектом

разработки эффективного адсорбента является создание экологически безопасного материала с высокой и стабильной сорбционной емкостью. В последнее время растет интерес к использованию в этом качестве гидроуглей, полученных из биомассы методом гидротермальной карбонизации. Данная работа посвящена получению адсорбентов  $\text{CO}_2$  из древесного опиламетодом гидротермальной карбонизации, и их апробации в процессе извлечения  $\text{CO}_2$  из модельных дымовых газов. .

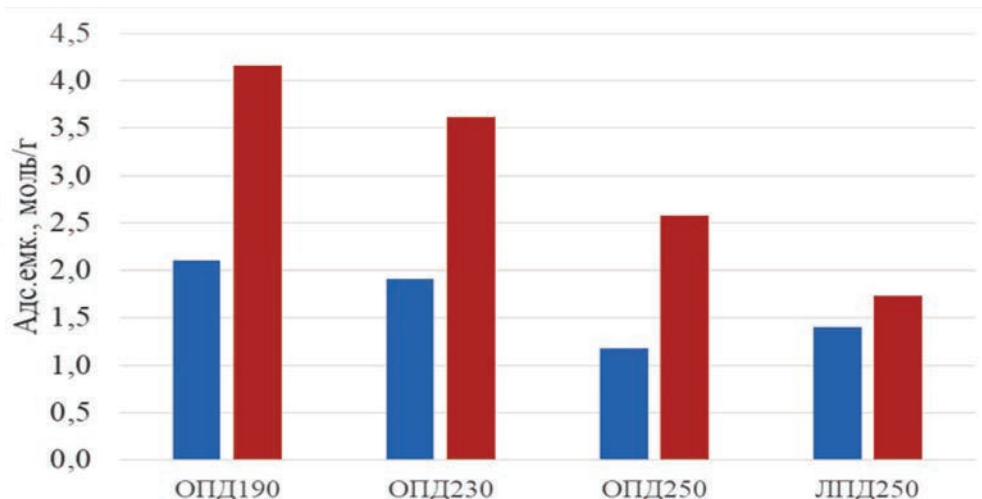
Пористая структура и поверхностная химия гидроугля играют определяющую роль в его адсорбционных свойствах. Наибольшее распространение в качестве метода активации получила химическая обработка КОН, позволяющая существенно увеличить удельную поверхность и объем микропор, что способствует повышению сорбционной способности материала по  $\text{CO}_2$ . В данной работе было исследовано влияние температуры гидротермальной карбонизации сосновых опилок на сорбционную способность в зависимости от концентрации  $\text{CO}_2$  в газовой смеси. Были проведены сравнения сорбционной емкости активированных гидроуглей при 5 и 10 % содержания  $\text{CO}_2$  в газовой смеси.

В качестве модельной биомассы были взяты сосновые опилки. Гидротермальную карбонизацию проводили при температурах 190, 230 и 250 °C в течение 10 часов (ОПД190, ОПД230, ОПД250). Для сравнения был взят гидротермально карбонизованный лигнин при 250 °C в течение 24 часов (ЛПД250). Химическую активацию всех прекурсоров проводили обработкой КОН и прокаливанием в муфельной печи в течение 1 часа при 800 °C.

Как известно, растительная биомасса содержит целлюлозу, гемицеллюлозу и лигнин. В гидротермальных условиях разложение этих компонентов происходит в интервале температур от 190 до 250 °C. В гидротермальных условиях деструкция гемицеллюлоз протекает при 180 °C, активная деструкция целлюлозы начинается при 210-220 °C, а часть лигнина может растворяться в воде выше 200 °C, хотя большинство его фрагментов трудно растворяются и диспергируются в водной фазе при температуре проведения гидротермальной карбонизации [2].

Структурные характеристики изучены методом БЭТ. Адсорбционные свойства оценивали при 25 °C для газовых смесей с содержанием  $\text{CO}_2$  5 % и 10 % (баланс – азот) и скоростью подачи газа 200 мл/мин. Расчетные данные по адсорбции  $\text{CO}_2$  представлены на рисунке 1.

Ожидаемо, чем выше концентрация газа, тем больше молекул  $\text{CO}_2$  взаимодействует с поверхностью адсорбента. Наибольшую адсорбцию показывает образец ОПД190 – 2,1 и 4,2 моль/г при 5 и 10 %  $\text{CO}_2$  соответственно, в то время как с увеличением температуры гидротермальной карбонизации адсорбционная способность уменьшается, что, вероятно, связано с умень-



**Рис. 1.** Равновесная сорбционная емкость адсорбентов при 5 (син) и 10 % (крас.) CO<sub>2</sub>.

шением пористости угля при более высоких температурах карбонизации (Таблица 1).

**Таблица 1.** Исследование удельной поверхности и пористости адсорбентов по методу БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера)

	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мнк.пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{мнк.пор}}, \text{м}^2/\text{г}$
ОПД-190	901,4	0,50	0,45	783,1
ОПД-230	887,2	0,66	0,43	658,0
ОПД-250	883,4	0,66	0,27	672,6
ЛПД-250	869,1	0,48	0,28	751,1

Стоит так же отметить, что при низкой концентрации CO<sub>2</sub> (5 %) гидроуголь полученный из лигнина демонстрирует более высокую сорбционную емкость (1,4 ммоль/г) по сравнению с опилковым аналогом (1,2 ммоль/г), что объясняется развитой микропористой структурой (удельная поверхность микропор 751,1 м<sup>2</sup>/г против 672,6 м<sup>2</sup>/г). Однако при увеличении концентрации CO<sub>2</sub> до 10 % образец ОПД250 показывает более высокие значения сорбционной емкости (2,6 против 1,7 ммоль/г), что обусловлено большим общим объемом пор (0,66 против 0,48 см<sup>3</sup>/г) и оптимальным соотношением микропор и транспортных мезопор, обеспечивающих эффективную диффузию молекул газа в пористую структуру.

Проведенные исследования демонстрируют высокий потенциал гидроуглей полученных гидротермальной карбонизацией в качестве эффективных адсорбентов для улавливания CO<sub>2</sub>. Установлено, что температура гидротермального синтеза оказывает существенное влияние на формирова-

ние пористой структуры материала. Важным фактором при формировании эффективных адсорбентов так же является природа исходного сырья. Сравнение адсорбентов из лигнина и опила, синтезированных в одинаковых условиях, показало преимущества лигнина в условиях более низких концентраций  $\text{CO}_2$ . Различия в поведении опиловых и лигниновых гидроуглей в зависимости от концентрации  $\text{CO}_2$  в разделяемом газе указывают на необходимость целенаправленного подбора параметров синтеза и типа сырья в соответствии с предполагаемыми условиями эксплуатации адсорбента.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХНС РАН (FFZN-2022-0004. Извлечение и утилизация диоксида углерода. Регистрационный номер 123012300040-4)*

### **Литература**

- [1] Шешковас А.Ж., Веселовская Ж.В., Селищев Д.С., Козлов Д.В. //ЖПХ. 2023. Т. 96. №3. С. 257.
- [2] Куликова М.В., Крылова А.Ю., Крысанова К.О., Куликов А.Б., Максимов А.Л. // Наногетерогенный катализ 2023. Т. 8 № 1 С. 3-17

## **ПОЛУЧЕНИЕ ОСОБО ЧИСТОГО ВОДОРОДА И ВОСТРЕБОВАННЫХ МОНОМЕРОВ В ОРИГИНАЛЬНЫХ МЕМБРАННО- КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ДЕГИДРИРОВАНИЯ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

**Грачев Д.Ю.<sup>1</sup>, Капустин Р.Д.<sup>2</sup>, Федотов А.С.<sup>1</sup>, Цодиков М.В.<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup>Институт Нефтехимического Синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Российская Федерация, 119991, ГСП-1, Москва, ул. Ленинский проспект, 29. E-mail: Daniil.grachev@ips.ac.ru*

*<sup>2</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова*

В настоящее время непрерывный рост добычи, переработки и потребления горючих ископаемых ставит новые задачи перед мировой нефтехимической отраслью. В этом ключе всё более востребованными становятся эко-

логически безопасные энергоносители с пониженной парниковой нагрузкой на окружающую среду и важные продукты основного органического синтеза. В связи с этим во многих ведущих научно-исследовательских центрах особое внимание уделяется созданию эффективных способов производства очищенного водорода, пригодного для питания современных топливных элементов, и ценных мономеров, необходимых в крупнотоннажной промышленности каучуков и пластических масс. По этому направлению большой практический интерес представляет создание оригинальных мембранно-каталитических процессов дегидрирования алкилароматических углеводородов, таких как этилбензол (ЭТБ) и кумол в стирол и альфаметилстирол, соответственно. Здесь весьма перспективной альтернативой традиционным решениям могут стать оригинальные мембранно-каталитические процессы, осуществляемые, в каналах каталитических конвертеров, изготовленных на основе формованной пористой керамики, с возможностью селективного извлечения водорода непосредственно из зоны реакции на палладийсодержащей мембране.

Конвертеры трубчатой конфигурации, получали самораспространяющимся высокотемпературным синтезом, а модификацию внутренней поверхности различным активными компонентами осуществляли методом пропитки. Особенностью данных конвертеров является то, что они содержат на 1 см<sup>2</sup> поверхности до 10<sup>7</sup> открытых извилистых каналов диаметром 1–5 мкм, развитая сеть которых в сочетании с равномерно нанесёнными на их стенки активными компонентами образует собой так называемый «ансамбль микрореакторов». В результате за счёт заметно улучшенного тепло- и массопереноса субстрата через высокопористую каталитически активную поверхность, достигается более глубокая степень переработки сырья, а удельная производительность такого конвертера по целевому продукту в разы превышает показатели для традиционных проточных реакторов с насыпным слоем катализатора.

Влияние состава каталитических конвертеров на интенсивность протекания процессов дегидрирования этилбензола и кумола изучали с использованием ряда моно- и биметаллических рений и вольфрамсодержащих систем. В результате установлено заметное преимущество монометаллического вольфрамсодержащего конвертера по сравнению с остальными синтезированными образцами. Кроме того, показано, что данная система в ~1,4 раза более эффективна, чем традиционная для промышленных процессов дегидрирования железохромовая, содержащая на порядок больше активных компонентов.

Обнаружено, что на цельном вольфрамсодержащем конвертере производительность по целевому продукту примерно вдвое выше, чем на гранулированном конвертере того же состава и весового количества. Это объясня-



ется как заметно большей плотностью загрузки каталитического компонента в единице реакционного объема конвертера, так и принудительной диффузией молекул реагентов через пористую каталитически модифицированную среду.

Показано, что извлечение особо чистого водорода непосредственно из зоны реакции на палладий-рутениевой мембране приводит к интенсификации процессов дегидрирования, позволяя заметно повысить выход целевых продуктов за счёт смещения химического равновесия.

Сделанные выводы опираются на результаты структурных и кинетических исследований, которые будут подобно обсуждены в ходе доклада.

*Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 23-13-00085.*

## **ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ЗАУГЛЕРОЖИВАНИЯ НА СВОЙСТВА КОБАЛЬТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША В РЕАКТОРЕ ПРОМЫШЛЕННОГО МАСШТАБА**

**Грязнов К.О.<sup>1</sup>, Синева Л.В.<sup>1</sup>, Горшков А.С.<sup>2</sup>, Асалиева Е.Ю.<sup>1</sup>, Митберг Э.Б.<sup>1</sup>,  
Мордкович В.З.<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup>федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Россия, Москва, Троицк, E-mail: gryaznovkirill@tisnum.ru*

*<sup>2</sup>ООО ИНФРА, Москва, Троицк.*

Синтез Фишера–Троша (СФТ) – гетерогенный каталитический процесс восстановительной олигомеризации СО в ценные органические вещества. Для промышленной реализации процесса, направленной на селективное получение углеводородов топливных и масляных фракций, наиболее перспективными считаются катализаторы на основе Со. Важнейшей задачей эксплуатации стационарного катализаторного слоя является поддержание основных параметров процесса (конверсия СО, производительность и се-

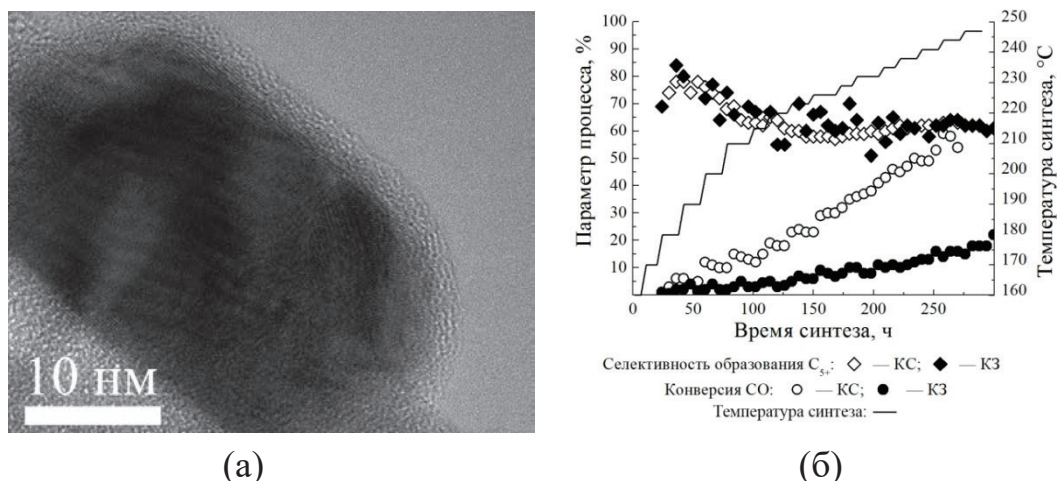
лективность образования углеводородов  $C_{5+}$  и др.) на целевом уровне максимально длительное время. Хотя промышленные  $Co$  катализаторы считаются наиболее стабильными по сравнению с  $Fe$ , они также подвержены дезактивации при длительной эксплуатации.

Из литературных данных [1] известно, что основными причинами дезактивации катализатора при длительных пробегах (более 1000 ч.) считается стерическое блокирование активных центров, приводящее к значительным диффузионным затруднениям либо к полному прекращению массообмена. В общем случае оно вызвано либо накоплением тяжёлых продуктов синтеза на поверхности и в пористой системе гранул, либо образованием углеродистых отложений различной морфологии и фазового состава (полимерный углерод, сажа, графит, углеродные нанотрубки) [2,3] вследствие локальных перегревов гранул катализатора. При классическом аспектном соотношении катализаторного слоя (длина/диаметр  $\geq 10$ ) верхние слои (лобовой слой) будут подвергаться преимущественно дезактивации углеродистыми отложениями, а нижние – блокироваться поступающими из верхних слоёв реактора углеводородами.

Цель данной работы – сравнительное исследование основных показателей СФТ (конверсия  $CO$ , производительность по углеводородам  $C_{5+}$ , селективности образования  $C_{5+}$  и  $CH_4$ ) стандартного и предварительно зауглероженного катализаторов в СФТ для определения влияния наноструктурированного углерода на кластеры кобальта. Для зауглероживания катализатора выбраны условия совместного протекания реакции водяного газа и реакции Будуара [3].

СФТ проводили в проточном кожухотрубном реакторе промышленного масштаба (высота – 6000 мм, внутренний диаметр – 16,6 мм). Гранулы кобальтового катализатора (длина – 5 мм, диаметр – 3 мм) загружали и восстанавливали при линейной скорости газа в реакторе 1 м/с, температуре 350 °С, давлении 1 атм в течение 2 ч. Предварительное зауглероживание катализатора (КЗ) проводили в газовой смеси состава  $H_2$  (95 об. %) и  $CO_2$  (5 об. %); катализатор сравнения (КС) был восстановлен в водороде (марка «А», ГОСТ 3022-80). СФТ проводили в непрерывном режиме со скоростью подачи синтез-газа ( $H_2/CO = 2$ ) 300 ч<sup>-1</sup>, диапазон температур синтеза 160–245 °С. Состав исходного газа и продуктов синтеза определяли хроматографически.

Восстановление катализатора КЗ в смеси  $H_2$  и  $CO_2$  привело к блокированию (рис. 1а) поверхности кластеров кобальта различными углеродными наноструктурами (аморфный и турбостратный углерод [3,4]). Результаты испытаний в СФТ показали (рис.1б), что отложение углерода серьёзно снижает конверсию  $CO$  (при 240 °С для КС она составила 56 %, для КЗ – 10 %), при этом селективности образования углеводородов  $C_{5+}$  не отли-



**Рис. 1.** а) кластер кобальта, покрытый углеродными наноструктурами, катализатор КЗ, лобовой слой [3]; б) изменение конверсии  $CO$  и селективности образования  $C_{5+}$  в процессе СФТ

чались (60 %). Данное наблюдение означает стерическое блокирование активных центров, влияющее только на их доступность для протекания СФТ, но не на фазовый состав поверхности.

## Литература

- [1] Saib A., Moodley D., Ciobica I. // *Catalysis Today*. 2010. V. 154. P. 271-282.
- [2] Weststrate C.J., Kizilkaya A.C. // *Journal of Physical Chemistry*. 2012. Vol. 116. Iss. 21. P. 11575–11583.
- [3] Mordkovich V., Gryaznov K., Sineva L. // *Catalysts*. 2023. Vol. 13. P. 1188.
- [4] Грязнов К.О., Синева Л.В., Асалиева Е.Ю. // *Катализ в промышленности*. 2022. Т. 22. № 4. С. 21-35.

## **О ПРИРОДЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРОДУКТОВ УПЛОТНЕНИЯ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКСИКРЕКИНГА**

**Гусейнова Э.А.<sup>1</sup>, Сафарова С.Р.<sup>2</sup>**

*<sup>1</sup>Азербайджанский Государственный Университет нефти и промышленности (АГУНП), пр.Азадлыг 20, AZ1010, Баку, Азербайджан*

*<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия», АГУНП, 227, ул.Д.Алиева, AZ1010, Баку, Азербайджан. E-mail: elvira\_huseynova@mail.ru*

Для проведения исследований были отобраны образцы, предварительно принимающие участие в процессе оксикрекинга (ОКК) вакуумного газойля, который проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем промышленного цеолитсодержащего катализатора каталитического крекинга OMNİKAT-210П при температуре 500°C, атмосферном давлении, степени окисления 1 %, времени контакта 1.7 с [1-3]. Изучались 4 типа образцов катализаторов: исходный отработанный катализатор ОКК (1), выдержанные в атмосфере кислорода при температуре 550°C в течение 3 мин (2), 6 мин (3), и 9 мин (4).

Прежде всего, следует отметить, что при 20-160(181)°C на всех термограммах катализаторов ОКК было зафиксировано начало потери массы, которое не сопровождалось термическими эффектами и было вызвано условиями проведения анализа, вследствие чего эти данные в расчет не принимались. Термогравиметрические профили исследуемых образцов характеризуются тремя областями: первый термический эффект связан с удалением химически связанной воды (на этот тип влаги указывает отмеченная температурная область; I-эндо-) – ее достаточно быстрой десорбцией, что сопровождается хорошо симметричным эндотермическим эффектом с ярко выраженным максимумом; экзотермические эффекты представлены в двух различных интервалах (250-555.7 и 385.9-831.2°C), что свидетельствует о различном качественном составе компонентов и вероятно связаны с удалением легколетучих кислородсодержащих органических продуктов окислительного уплотнения (ПОУ) (II экзо-) и более устойчивых бескислородных высокомолекулярных продуктов уплотнения (ПУ) соответственно (III экзо-); пики экзо-эффектов имеют растянутую и ассиметричную форму, что указывает на медленно протекающие процессы, причем у II экзо-эти особенности более ярко выражены. Следует отметить, что у образца 4

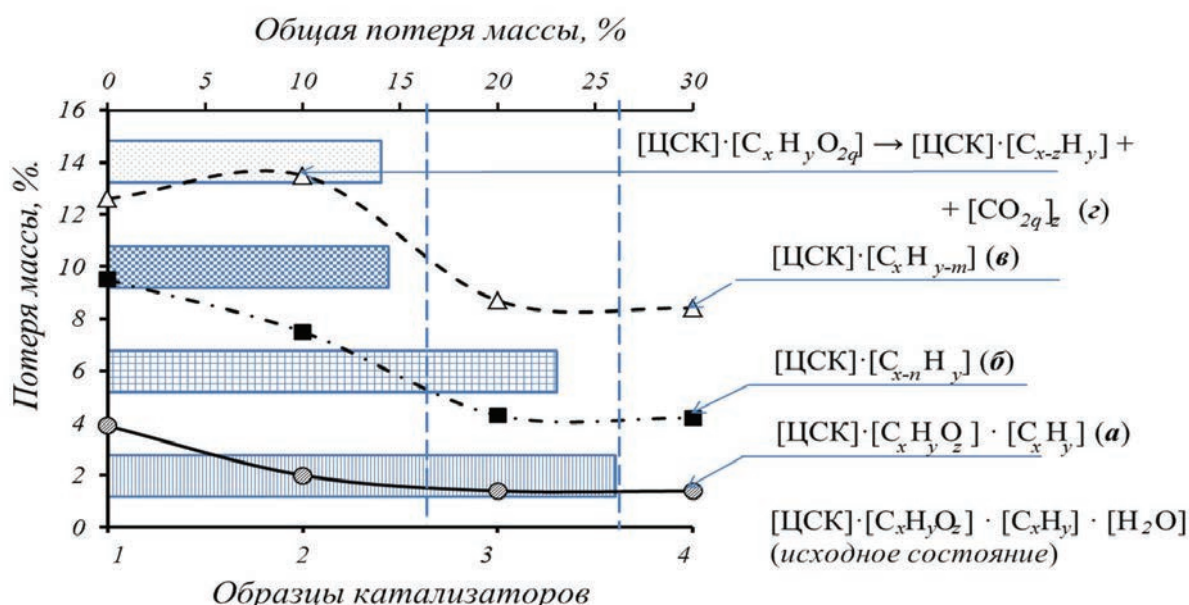
отмеченный II-экзо-термический пик выражен в виде перегиба, а не максимума, «размыт» в целом по температуре и не имеет четкой локализации [4].

Образец **1**, который после участия в процессе оксикрекинга, не был подвергнут кислородной обработке, характеризуется наиболее широким температурным интервалом эндотермического и экзотермического пиков: температура начала ниже, а окончания выше, чем у прочих образцов. У образцов **2-4** после обработки кислородом происходят следующие изменения: температурный интервал эндотермического пика постепенно сужается; окончание первого и второго экзотермического эффекта, а также максимумы последнего, смещаются в более низкотемпературную область – и конкретно этот параметр дрейфует в данном направлении тем сильнее, чем больше длительность пребывания образцов в окислительной. Однако, температура начала III экзо-термических аномалий (пиков) у образцов, подвергнутых обработке, напротив, становится тем выше, чем более длительным было пребывание образца в окислительной среде. Эти температурные изменения, скорее всего, связаны с изменением состава и соотношения ПУ и ПОУ под влиянием кислорода.

Принимая во внимание атмосферу, в которой проводились дериватографические исследования (азот), можно предположить, что отмеченные выше три термических эффекта связаны с превращениями поверхностных ПУ ( $[\text{ЦСК}] \cdot [\text{C}_x\text{H}_y]$ ) и ПОУ ( $[\text{ЦСК}] \cdot [\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z]$ ) по нескольким маршрутам (рис.). Эволюция химического состава поверхностных продуктов уплотнения образцов **1-4** в соответствии с маршрутами (а-г) в зависимости от длительности пребывания в условиях обработки кислородом подтверждается уменьшением потери массы при десорбции воды (маршрут а; рис), и протеканием твердофазных реакций разложения с выделением газообразных продуктов (маршрут б, в; рис). Оценка потери массы в соответствии с маршрутами позволила определить, что наибольшее влияние на данный показатель имеют процессы деструкции поверхностных соединений и изменение их состава под воздействием окислительной среды: после первых 3-х минут преобладает вклад процесса разложения ПОУ (маршрут б; см.температурный интервал II экзо-эффекта образца 2, он сужается), количество этих продуктов на 2.0 % меньше, чем до кислорода; кроме того, наблюдается кажущееся на 1.4 % увеличение содержания ПУ, что по нашему мнению является следствием присоединения кислорода к ненасыщенным поверхностным соединениям, входящим в состав ПУ (маршрут г); это предположение подтверждается стремительной потерей массы ПУ после 6 мин обработки (маршрут в, образец 3) – их содержание сокращается на 5.2 %, тогда как ПОУ всего на 3.9 %. Интересно, что дальнейшее увеличение длительности пребывания в условиях кислородной обработки не способствует уменьшению или изменению характера поверхностных продуктов.



Вероятно, что после обработки кислородом образца в течении 3 мин приводит к определенным изменениям и в структуре ПУ, – образованию новых кислородсодержащих ПУ (см. экстремум на участке маршрута в, рис.). Подтверждением этому является смещение максимума и конца III-экзотермического эффекта влево, в область низких температур.



**Рис.** Влияние длительности процесса обработки кислородом образцов на общую потерю массы и, соответствующие маршрутам термических превращений (а-г), конечные продукты:

▨ образец 1; ▨ - образец 2; ▨ - образец 3; ▨ - образец 4.

Таким образом, исследование влияния длительности процесса окислительной регенерации катализатора оксикрекинга вакуумного газойля позволило установить, что: поверхность отработанного катализатора покрыта 2-мя типами продуктов уплотнения: кислородсодержащих органических продуктов окислительного уплотнения (ПОУ) и более устойчивых бескислородных высокомолекулярных продуктов уплотнения (ПУ), имеющих характерные температурные аномалии; вероятно, протеканию деструкции ПУ предшествует инкубационный период, что может говорить о том, что их превращение проходит после определенных структурных изменений (присоединения кислорода к ненасыщенным поверхностным соединениям, входящим в состав ПУ).

## Литература

- [1] Guseinova, E.A., Rasulov, S.R. Catalytic Oxycracking of Vacuum Gas Oil. Chem Technol Fuels Oils 60, 239–243 (2024). <https://doi.org/10.1007/s10553-024-01675-0>
- [2] [https://aak.gov.az/upload/dissertation/kimya/1\\_FINIW\\_AVT-AZ\\_SKRIN\\_20\\_03\\_20242.pdf](https://aak.gov.az/upload/dissertation/kimya/1_FINIW_AVT-AZ_SKRIN_20_03_20242.pdf)
- [3] Guseinova E.A., Adzhamov K. Yu., Mursalova L. A. & Safarova S. R. Formation kinetics of hydrocarbon compounds in the vacuum gas oil oxycracking process//Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2020, V. 131, N4, pp. 57–74 <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01831-7>
- [4] Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа. Пер. с англ. 5 изд. – М.: Мир, 1989. – 608 с.

## ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ДОЛОМИТА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ Cu(II)

**Ильясова Р.Р., Москова А.В., Массалимов И.А., Мустафин А.Г.**

*ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», Россия,  
г. Уфа, E-mail: Ilyasova\_R@mail.ru*

В настоящее время многие металлы, в частности, такие как медь, становятся дефицитным сырьём, поскольку широко используются в промышленности и мировой спрос на медь и ее соединения с каждым годом увеличивается.

Основные методы получения меди:

- 1) переработка полиметаллических руд;
- 2) извлечение из промышленных сточных вод физико-химическими способами.

Сорбционный метод как физико-химический метод обладает рядом преимуществ: простота и экономичность процесса, возможность варьировать типами сорбентов в зависимости от природы извлекаемого вещества, условиями сорбции для более полного извлечения компонентов, возможность автоматизации сорбционных процессов, возможность извлекать следы органических и неорганических веществ. Кроме того, сорбционное извлечение металлов из промышленных сточных вод одновременно решает и экологическую проблему – устранения загрязнения водной среды ионами тяжелых металлов.

Тем не менее, в данной области существуют и свои проблемы, например, недостаточная эффективность применяемых промышленных сорбентов, поэтому интерес специалистов направлен на разработку новых сорбентов на основе высокодисперсных материалов. Кроме того, введение экономических санкций со стороны западных компаний подтолкнули российских учёных к разработке новых сорбционных материалов, не уступающих по своим свойствам иностранным.

Цель работы заключалась в разработке сорбционного материала на основе тонкодисперсного доломита как эффективного сорбента по отношению к ионам Cu(II).

В качестве сорбента был использован природный минерал доломит на основе карбонатов кальция и магния, экологически безопасный, доступный и недорогой материал. Тонкодисперсный доломит получен механическим измельчением исходного доломита на коллоидной лабораторной мельнице Milomat. Размер частиц тонкодисперсного доломита составил 2 – 10 мкм с максимумом в 5 мкм.

Сорбция ионов Cu(II) частицами тонкодисперсного доломита проведена в статическом режиме по методике [1].

Эффективность сорбции определяли по расчету степени извлечения ионов Cu(II) частицами частиц тонкодисперсного доломита.

$$R(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%$$

где  $C_0$  и  $C$  – исходная и равновесная концентрации ионов Cu(II), мг/л.

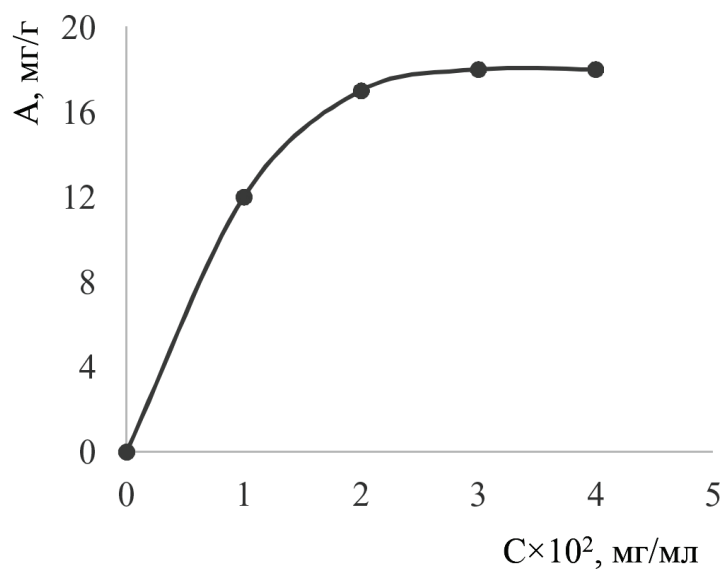
Авторами экспериментально определены оптимальные условия сорбции ионов Cu(II) частицами частиц тонкодисперсного доломита:

1. pH 5.0;
2. температура 20 °C;
3. время установления сорбционного равновесия 20 минут;
4. соотношение массы сорбента к объему раствора соли 1 : 40.

На рис. 1 приведена изотерма сорбции ионов Cu(II) частицами тонкодисперсного доломита, которая свидетельствует о том, что изотерма сорбции в данном случае соответствует модели Ленгмюра и протекает по мономолекулярному механизму.

Рассчитанное значение теплоты сорбции ионов Cu(II) частицами тонкодисперсного доломита составило – 8,9 кДж/моль, что свидетельствует о протекании физической сорбции.

При оптимальных условиях сорбции степень извлечения ионов Cu(II) частицами тонкодисперсного доломита составила 94 % что свидетельству-



**Рис. 1.** Изотерма сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  частицами тонкодисперсного доломита при оптимальных условиях сорбции:

*pH 5.0; температура 20 °C, время установления сорбционного равновесия 20 минут, соотношение массы сорбента к объему водного раствора соли 1 : 40*

ет о высокой эффективности сорбции, отсутствии значительных энергетических затрат на проведение процесса.

Изученный сорбент можно рекомендовать для сорбционного концентрирования и извлечения ионов  $\text{Cu(II)}$  в статическом режиме.

### Литература

- [1] Попков В.А., Бабков А.В. Практикум по общей химии. М.: Высшая школа. 200 с.

# **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И ПРИРОДЫ КРЕМНЕСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ НА ДИСПЕРСНОСТЬ И МОРФОЛОГИЮ КРИСТАЛЛОВ ЦЕОЛИТА ТИПА LTA**

**Ишбердин Д.Р.<sup>1</sup>, Травкина О.С.<sup>1,2</sup>**

*<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (УГНТУ), Российская Федерация, г. Уфа.*

*<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт нефтехимии и катализа» Российской академии наук, Российская Федерация, г. Уфа, E-mail: simchanka@mail.ru.*

Цеолиты типа LTA (A) в различных ионообменных формах находят широкое применение в промышленности в качестве эффективных осушителей для удаления влаги из газовых сред (включая углеводороды, инертные газы, воздух и азот), а также для разделения компонентов газовых смесей, особенно углеводородных. Благодаря высокой ионообменной емкости цеолиты А, содержащие одновалентные катионы, также применяются для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, умягчения воды и глубокой осушки органических жидкостей [1-3].

В настоящее время наблюдается устойчивая тенденция к разработке цеолитных материалов, сочетающих высокую адсорбционную активность с улучшенными механическими характеристиками.

Традиционный цеолит А обладает строго регулярными порами диаметром  $\sim 4,1 \text{ \AA}$ , что делает его высокоэффективным для адсорбции малых молекул (например, воды,  $\text{CO}_2$ ). Однако для крупных органических соединений узкие поры становятся «кинетической ловушкой». Решение этой проблемы является формирование дополнительной мезопористой системы (иерархической), улучшающей доступ к активным центрам.

Иерархические цеолиты в основном разрабатываются путем постсинтеза, предсинтеза или их модификации [4]. Основными параметрами, влияющими на формирование иерархической пористой структуры, являются условия синтеза цеолита, состав исходного сырья и применяемая технология.

В данной работе было уделено внимание изучению влияний условий синтеза и природы кремнийсодержащего сырья на дисперсность и морфологию кристаллов цеолита А.



Показано, что увеличение мольного соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  с 1,8 до 3,5 приводит к уменьшению размера кристаллов цеолита с 1-2 мкм до 200-300 нм.

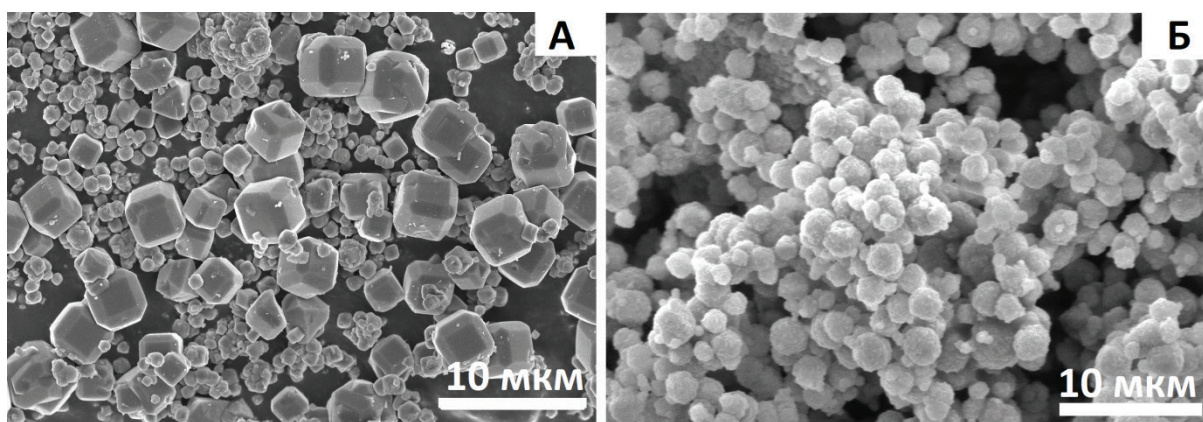
Оптимальный температурный диапазон синтеза цеолита А составляет 60-80 °С. Повышение температуры до 100 °С приводит к увеличению среднего размера кристаллов (с 500 нм до 1-2 мкм) и образованию агломератов за счет ускоренной нуклеации.

В таблице 1 приведен сравнительный анализ характеристик цеолита А, полученного при использовании в реакционной смеси разных источников кремния.

**Таблица 1.** Сравнительные характеристики цеолита А, синтезированного с использованием различных источников кремния

Источник кремния	Фазовый состав образовавшегося продукта	Размер кристаллов (мкм)
Силикат натрия	Цеолит А	0,5–0,8
Коллоидный $\text{SiO}_2$	Цеолит А	1,0–1,5
Тетраэтоксисилан	Цеолит А	0,1–0,3
Каолин	Цеолит А	2,0–5,0

Показано, что при использовании всех источников кремния образуется чисто фазовый цеолит А со степенью кристалличности ~100 %. Обнаружено, что введение в реакционную смесь коллоидного  $\text{SiO}_2$  или каолина приводит к образованию крупных кристаллов с размерами от 1 до 5 мкм (Табл. 1). При использовании коллоидного  $\text{SiO}_2$  образуются кристаллы кубической формы (Рис. 1а). Из реакционной сме-



**Рис. 1.** Изображения СЭМ образцов цеолита А, полученного с использованием (А) коллоидного  $\text{SiO}_2$  и (Б) тетраэтоксисилана

си, содержащей тетраэтоксисилан, образуются кристаллы с размерами 100-300 нм в виде агломератов сферической формы, образованных из нанодисперсных кристаллов кубической морфологии (Рис. 16).

### **Литература**

- [1] *Shakarova D., Ojuva A., Bergström L., Akhtar F.* Methylcellulose-Directed Synthesis of Nanocrystalline Zeolite NaA with High CO<sub>2</sub> Uptake. *Materials* 2014, 7, pp. 5507-5519.
- [2] *Jiang Q.; Rentschler, J.; Sethia, G.; Weinman, S.; Perrone, R.; Liu, K.* Synthesis of T-type zeolite nanoparticles for the separation of CO<sub>2</sub> /N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> /CH<sub>2</sub> by adsorption process. *Chem. Eng. J.*, 2013, 230, pp. 380-388.
- [3] *Jiang J., Feng L., Gu X., Qian Y., Gu Y., Duanmu C.* Synthesis of zeolite A from palygorskite via acid activation. *Appl. Clay Sci.* 2012, 55, pp. 108-113.
- [4] *Paranuk A.A., Khrononidi V.A., Ponomareva G.V.* KACO zeolite adsorption of ethyl alcohol // *Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2016. Т. 11. № 13. С. 2876-2877.

## **ГЛУБОКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАНА И ОКСИДА УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ КОБАЛЬТ- МАРГАНЦЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА ДИАТОМИТ**

**Джусупкалиева Р.И.<sup>1\*</sup>, Пугачева Е.В.<sup>2</sup>, Быстрова И.М.<sup>2</sup>, Борщ В.Н.<sup>2</sup>,  
Рухов А.В.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Западно-Казахстанский аграрно-технический университет им. Жан-гир хана, Республика Казахстан, г. Уральск, E-mail\*: rozaid2@mail.ru*

<sup>2</sup>*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, Россия, Черноголовка, 142432, Московская обл.*

<sup>3</sup>*Кафедры: «Химия и химические технологии» (I), «Технологии и оборудование пищевых и химических производств», ФГБОУ ВО «ТГТУ», Россия, г. Тамбов*

Нами методом низкотемпературного горения смесей нитратов Со и Мп с мочевиной получены кобальт-марганцевые катализаторы (содержащие по 5 мас.% в расчете на каждый металл), нанесенные на природный материал диатомит Утесайского месторождения Республики Казахстан. Перед приготовлением катализаторов образцы диатомита подвергали обработке:

промывке (диатомит I), промывке и обжигу при 500 °С (диатомит II), обработке соляной кислотой (диатомит III), обработке соляной кислотой и обжигу при 500 °С (диатомит IV). Приготовленные катализаторы исследованы в процессе глубокого окисления оксида углерода и пропана с использованием модельной смеси 0.2 об. % пропана, 0.5 об. % оксида углерода (II), 1.3 об. % кислорода (что соответствует коэффициенту избытка кислорода  $\alpha \approx 1,0$ ), а оставшуюся часть составлял азот. Исследовано влияние различных видов обработки носителя на активность катализаторов. Полученные на основе диатомита катализаторы демонстрировали достаточно высокую активность как в реакции окисления СО, так и в процессе глубокого окисления пропана. Конверсия СО достигала высоких значений (98.4 % и 98.3 %) при 400 °С в присутствии катализаторов: 5Co-5Mn/диатомит II и 5Co5Mn/диатомит IV, соответственно. При окислении пропана наблюдали подобную активность этих же катализаторов, при этом конверсия пропана достигала 91 % и 89 % при 400°С. Наименьшей активностью в рассматриваемых процессах обладал образец на основе диатомита I (просто промытого водой без последующей обработки) (5Co5Mn/диатомит I). Обнаружено, что катализаторы на основе диатомита более активны в окислении СО и пропана, чем подобные катализаторы на основе опоки. Исследованы кинетические закономерности окисления СО на катализаторах. Выполнен расчет кинетических зависимостей реакций окисления на самом активном катализаторе 5Co-5Mn/диатомит III. Эксперименты проводили при различных объемных скоростях газовой смеси (2,0, 1,5, 1,0 и 0,5 л/мин) в температурном диапазоне 250–350 °С. На основе экспериментальных кинетических данных рассчитаны эффективные энергии активации при окислении СО, и глубоком окислении пропана. Установлено, что диатомит является эффективным носителем для катализаторов глубокого окисления углеводородов и монооксида углерода.

*Работа выполнена по теме Госзадания ИСМАН № 125021201985-8*

*Д.Р.И. благодарна за финансовую поддержку Министерство науки и высшего образования Республики Казахстан.*

## **ГЛУБОКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАНА И ОКСИДА УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ КОБАЛЬТ- МАРГАНЦЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА ДИАТОМИТ**

**Джусупкалиева Р.И.<sup>1\*</sup>, Пугачева Е.В.<sup>2</sup>, Быстрова И.М.<sup>2</sup>, Борщ В.Н.<sup>2</sup>,  
Рухов А.В.<sup>3</sup>**

*<sup>1</sup>Западно-Казахстанский аграрно-технический университет им. Жан-гир хана, Республика Казахстан, г. Уральск, E-mail\*: rozaid2@mail.ru*

*<sup>2</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, Россия, Черноголовка, 142432, Московская обл.*

*<sup>3</sup>Кафедры: «Химия и химические технологии» (I), «Технологии и оборудование пищевых и химических производств», ФГБОУ ВО «ТГТУ», Россия, г. Тамбов*

Нами методом низкотемпературного горения смесей нитратов Со и Мп с мочевиной получены кобальт-марганцевые катализаторы (содержащие по 5 мас.% в расчете на каждый металл), нанесенные на природный материал диатомит Утесайского месторождения Республики Казахстан. Перед приготовлением катализаторов образцы диатомита подвергали обработке: промывке (диатомит I), промывке и обжигу при 500 °С (диатомит II), обработке соляной кислотой (диатомит III), обработке соляной кислотой и обжигу при 500 °С (диатомит IV). Приготовленные катализаторы исследованы в процессе глубокого окисления оксида углерода и пропана с использованием модельной смеси 0.2 об. % пропана, 0.5 об. % оксида углерода (II), 1.3 об. % кислорода (что соответствует коэффициенту избытка кислорода  $\alpha \approx 1,0$ ), а оставшуюся часть составлял азот. Исследовано влияние различных видов обработки носителя на активность катализаторов. Полученные на основе диатомита катализаторы демонстрировали достаточно высокую активность как в реакции окисления СО, так и в процессе глубокого окисления пропана. Конверсия СО достигала высоких значений (98.4 % и 98.3 %) при 400 °С в присутствии катализаторов: 5Со-5Мн/диатомит II и 5Со5Мн/диатомит IV, соответственно. При окислении пропана наблюдали подобную активность этих же катализаторов, при этом конверсия пропана достигала 91 % и 89 % при 400°С. Наименьшей активностью в рассматриваемых процессах обладал образец на основе диатомита I (просто про-

мытого водой без последующей обработки) (5Co5Mn/диатомит I). Обнаружено, что катализаторы на основе диатомита более активны в окислении СО и пропана, чем подобные катализаторы на основе опоки. Исследованы кинетические закономерности окисления СО на катализаторах. Выполнен расчет кинетических зависимостей реакций окисления на самом активном катализаторе 5Co-5Mn/диатомит III. Эксперименты проводили при различных объемных скоростях газовой смеси (2,0, 1,5, 1,0 и 0,5 л/мин) в температурном диапазоне 250–350 °С. На основе экспериментальных кинетических данных рассчитаны эффективные энергии активации при окислении СО, и глубоком окислении пропана. Установлено, что диатомит является эффективным носителем для катализаторов глубокого окисления углеводородов и монооксида углерода.

*Работа выполнена по теме Госзадания ИСМАН № 125021201985-8*

*Джусупкалиева Р.И. благодарна за финансовую поддержку Министерство науки и высшего образования Республики Казахстан.*

## **НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ АО НИИ «ЯРСИНТЕЗ». ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ**

**Качалов Д.В., Сиднев В.Б., Шуткин А.С., Рубец А.И.**

*Акционерное общество «Научно-исследовательский институт «Ярсинтез» (АО НИИ «Ярсинтез»), Российская Федерация, г. Ярославль.  
E-mail: nil22@yarsintez.ru*

С середины XX века в АО НИИ «Ярсинтез» (ранее НИИМСК) непрерывно проводятся изучение, разработка и усовершенствование катализаторов дегидрирования парафиновых и алкилароматических углеводородов. В результате создана линейка конкурентоспособных катализаторов, обеспечено внедрение их в промышленность с высокими технико-экономическими показателями процессов дегидрирования.

В настоящей работе приводятся результаты промышленного применения нового катализатора получения стирола. В нашем институте разработан катализатор дегидрирования этилбензола в стирол КДЭ-2. Патентообладателем и производителем катализатора является АО НИИ «Ярсин-



тез». Катализатор представляет собой сложную промотированную систему на основе оксида железа, не токсичен, не взрывоопасен и не требует специальных мер предосторожности; по технико-экономическим показателям, технологической и экологической безопасности соответствует мировому уровню.

Катализатор успешно эксплуатируется в промышленном производстве стирола, полностью обеспечивает гарантированные показатели, хорошо адаптируется к изменению условий эксплуатации – работает в широком диапазоне температур и нагрузок по сырью с сохранением высоких показателей процесса при изменении этих параметров

Важным компонентом успешного использования катализаторов является анализ работы промышленных установок дегидрирования и изучение возникающих проблем.

В докладе приводятся некоторые результаты изучения и варианты решения старого и злободневного явления в процессе дегидрирования изобутана – закоксование реактора, отрицательно сказывающееся на показателях установок дегидрирования. Проблема наблюдалась на всех российских заводах, на всех типах катализаторов.

За последний год нами были исследованы образцы кокса с разных заводов, отобранные из разных точек реакторных блоков. В пробах были обнаружены следующие химические элементы: Al, Cr, O, K, Na, Si, Cu. А также фазы: гамма-оксид алюминия –  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , оксид хрома –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , альфа-оксид алюминия –  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , магнетит –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , гематит –  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; оксид хрома  $\text{CrO}_{0,8}$ .

Известно, что основными факторами вызывающими влияющими на процесс закоксования реакторов являются:

- высокая температура дегидрирования. Реакция коксования является побочной реакции дегидрирования изобутана и обе реакции протекают при одних и тех же температурах. Снижение температуры дегидрирования приводит к снижению выхода целевого продукта;

- наличие «застойных» зон и зон с пониженными скоростями потоков газа и катализатора,

Обнаруженное нами попадание частиц железа в поток газа с катализатором, предположительно является следствием истирания внутренних устройств этим потоком.

Применение катализаторов, способных работать при пониженных температурах дегидрирования изобутана, содержание в исправном техническом состоянии оборудования установок позволит существенно уменьшить закоксование реакторов. Абразивное воздействие катализатора на стенки реактора недостаточно изучено и требует проведения дальнейших исследований.

## **ФОРМОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ СУЛЬФИРОВАННЫХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

**Каримов О.Х., Медведева А.С.**

*Каримов О.Х., Медведева А.С. – ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», Россия, Москва, karimov@mirea.ru*

Ранее нами была показана возможность создания сульфокатионитных катализаторов на основе сульфированных лигносульфонатов натрия [1]. Катализатор готовится посредством прямого сернокислотного сульфирования технических лигносульфонатов с последующим паровым гидролизом и повторным сульфированием. Подробная методика синтеза и физико-химические характеристики катализатора представлены в ранее опубликованных работах [2]. При этом получается порошковый катализатор с размером гранул 0,315-1,25 мм. В то же время для эксплуатации в промышленных реакторах представляется более перспективным получение формованного катализатора.

В технологии катализаторов одним из ключевых этапов является получение механически прочных и стабильных формованных образцов – гранул, экструдатов или таблеток, обладающих заданными текстурными и каталитическими характеристиками. При этом важнейшую роль играет выбор подходящего связующего вещества, которое должно обеспечивать не только хорошую формуемость заготовок перед термической обработкой, но и минимальное отрицательное влияние на активность, селективность и стабильность конечного катализатора.

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), являющаяся производным целлюлозы, представляет собой водорастворимый полимер с высокой адгезией к различным поверхностям и хорошими пластифицирующими свойствами. В последние годы все большее внимание исследователей уделяется ее применению в качестве органического связующего при изготовлении оксидных и металлооксидных катализаторов [4, 5]. Преимущества КМЦ заключаются в ее не токсичности, доступности, относительно низкой стоимости и совместимости с широким спектром носителей. Кроме того, КМЦ способствует улучшению диспергирования активной фазы в объеме катализатора, что может положительно сказаться на его каталитических свойствах.

В данной работе исследовалось влияние КМЦ на формуемость лигносульфонатного катализатора. Для этого сульфированный катализаторный

полупродукт после стадии парового гидролиза смешивали с КМЦ (в соотношении от 2 до 20 % масс.) и водой, после чего полученную пластическую массу формовали в экструдаты диаметром 3 мм и длиной 10 мм. Формованные образцы сушили при 120 °С в течение 1 часа.

Для оценки механической прочности экструдатов проводилось испытание на сопротивление сжатию вручную: образцы подвергались кратковременному равномерному сдавливанию пальцами с контролируемым усилием. После испытания визуально оценивали целостность образцов и наличие признаков растрескивания или рассыпания. Водостойкость экструдатов определяли путем выдерживания в дистиллированной воде с интенсивным перемешиванием в течение 40 минут, после чего фиксировали факт сохранения формы либо распада образцов на отдельные фракции. Для оценки содержания активных центров ( $\text{SO}_3\text{H}$ -групп) проводились титриметрический анализ, согласно методике, описанной в работе [2].

Установлено, что оптимальное содержание КМЦ в составе катализатора составляет 8 % масс. Дальнейшее увеличение доли связующего приводит к снижению водостойкости экструдатов, а также ухудшению их механической прочности при сжатии. Показано, что при повышении содержания КМЦ количество доступных сульфогрупп ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) уменьшается с 0,76 ммоль/г до 0,37 ммоль/г. Увеличение массовой доли связующего до 20 % масс. приводит практически к полному блокированию активных центров.

КМЦ показала себя эффективным связующим при получении формованного лигносульфонатного катализатора, обеспечивая механическую прочность экструдатов и сохранение их целостности в водной среде. В настоящее время проводятся исследования по оптимизации состава катализатора с целью повышения содержания активных центров, а также более детальному изучению механических свойств формованных образцов, включая прочность на раздавливание, износостойкость и другие эксплуатационные характеристики.

## Литература

- [1] Каримов О.Х., Медведева А.С., Каримов Э.Х., Мовсумзаде Э.М., Флид В.Р. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2023. Т. 72. № 9. С. 1967-1971.
- [2] Каримов О.Х., Медведева А.С., Дураков С.А., Флид В.Р., Мовсумзаде Э.М., Каримов Э.Х. // Химическая промышленность сегодня. 2023. № 4. С. 66-72.
- [3] Maslamani N., Khan S.B., Danish E.Y., Bakhsh E.M., Zakeeruddin S.M., Asiri A.M. // International Journal of Biological Macromolecules. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.11.074>.
- [4] Данов С.М., Сулимов А.В., Овчаров А.А., Овчарова А.В. // Катализ в промышленности. 2013. № 1. С. 51-60.

# **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ «КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ – ЛОКАЛИЗАЦИЯ КИСЛОТНОГО ЦЕНТРА» В ЦЕОЛИТАХ ВЕТА С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ $^{27}\text{Al}$ ЯМР ВМУ**

**Касьянов И.А., Костюков И.А., Пец М.И.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Россия, Москва*

*E-mail: kasyanovia@my.msu.ru*

В настоящее время цеолиты являются наиболее перспективным классом катализаторов процессов нефтехимического синтеза благодаря своей уникальной кислотности и высокой термической устойчивости, экологичности, лёгкости регенерации. Кислотные центры Брёнстеда в цеолитах напрямую связаны с атомами алюминия в их структуре, которые могут располагаться в неэквивалентных кристаллографических тетраэдрических позициях (Т-позициях), различающихся углом Si-O-Al. Таким образом, возникает необходимость дифференцировать эти центры на поверхности не только по силе и локализации, но и по удельной каталитической активности в различных процессах превращения углеводородов. В задачи данной работы входило установление корреляции «каталитическая активность – локализация кислотного центра» в модельной реакции диспропорционирования толуола.

Специфика кристаллизации цеолитных структур заключается в том, что по одной и той же методике могут быть получены образцы с широким диапазоном изменения концентраций атомов Al в каркасе (отношение Si/Al), однако при этом объекты могут отличаться между собой по морфологии, текстурным характеристикам или обладать разным количеством точечных дефектов – силанольных групп различной природы и локализации. Для того, чтобы получить цеолиты с разным количеством кислотных центров, но не отличающихся другими характеристиками, была использована известная в литературе методика гидротермального синтеза во фторидной среде [1].

Серию пористых алюмосиликатов структурного типа beta синтезировали, варьируя содержание воды в исходном реакционном геле:  $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O} = 3.6, 5.6, 7.6, 9.6$  (далее образцы обозначены как Beta-3.6, Beta-5.6, Beta-

7.6 и Beta-9.6, соответственно). Полученные объекты были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа, включающих в себя РФА, СЭМ, низкотемпературная сорбция азота, рентгенофлуоресцентный спектральный анализ, а также термопрограммированная десорбция аммиака. Показано, что все объекты обладали одинаковыми морфологическими, структурными и текстурными характеристиками, но отличались кислотными свойствами (табл. 1).

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики объектов исследования

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	Средний диаметр кристаллов, мкм	Si/Al	Общая кислотность (ТПД- $\text{NH}_3$ ), мкмоль/г	Концентрация сильных кислотных центров (ТПД- $\text{NH}_3$ ), мкмоль/г
Beta-3.6	520	0.19	1.4	$85 \pm 5$	$240 \pm 24$	$96 \pm 10$
Beta-5.6	500	0.19	1.6	$89 \pm 5$	$220 \pm 22$	$100 \pm 10$
Beta-7.6	510	0.20	2.2	$84 \pm 5$	$300 \pm 30$	$160 \pm 16$
Beta-9.6	490	0.20	5.0	$87 \pm 5$	$280 \pm 28$	$150 \pm 15$

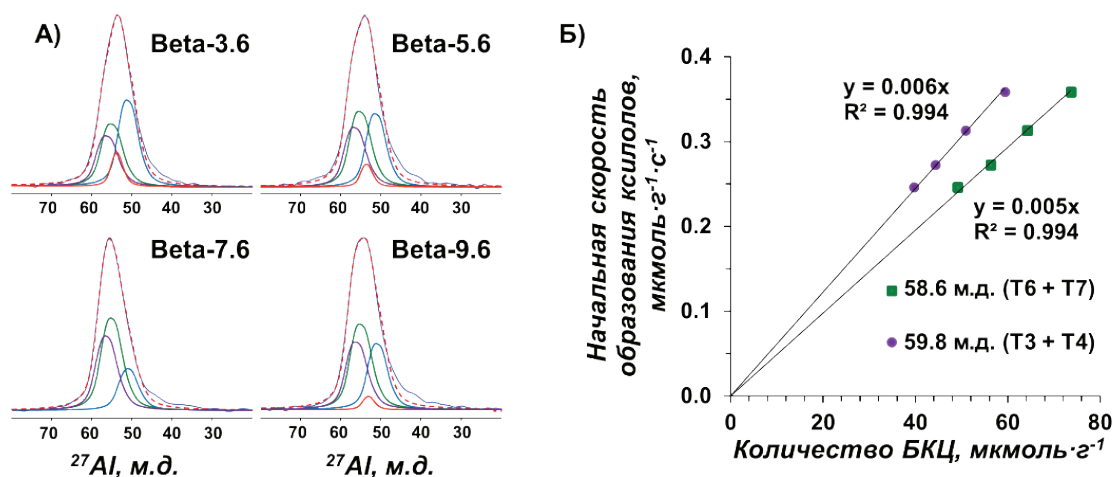
Спектры ЯМР ВМУ на ядрах  $^{27}\text{Al}$  (рис. 1А) однозначно свидетельствуют о различном распределении атомов Al по неэквивалентным позициям в серии образцов. На основании литературных данных [2, 3], полученные спектры были разложены на 4 сигнала с  $\delta_{\text{iso}} = 54.3, 55.7, 58.6$  и  $59.8$  м.д., которые были отнесены к атомам Al в позициях T5 + T8 + T9, T1 + T2, T6 + T7 и T3 + T4, соответственно. Исходя из мольного отношения Si/Al в цеолитах, была проведена количественная оценка БКЦ для выделенных 4 групп активных центров.

Синтезированные цеолиты были испытаны в реакции диспропорционирования толуола ( $T = 320^\circ\text{C}$ , МСПС =  $3 \text{ ч}^{-1}$ ). Установлена корреляция между начальной скоростью образования ксилолов и заселённостью атомов Al только в позициях T3 + T4 и T6 + T7, что говорит о реакционной способности данных типов центров (рис. 1Б).

Таким образом, использование спектроскопии ЯМР ВМУ на ядрах  $^{27}\text{Al}$  позволяет дифференцировать каталитические центры в цеолитном каркасе по силе и по активности в реакциях, протекающих именно на кислотных центрах Брэнстеда.

Анализ фазового состава и морфологии образцов цеолитов beta выполнен при финансовой поддержке национального проекта «Наука и университеты».





**Рис. 1.** А – Спектры ЯМР ВМУ на ядрах  $^{27}\text{Al}$  для 4 образцов цеолита Beta и их разложение по компонентам, Б – зависимость начальной скорости образования ксилолов от количества активных кислотных центров Брэнстеда

## Литература

- [1] *Camblor M.A., Corma A., Valencia S.* Synthesis in fluoride media and characterisation of aluminosilicate zeolite beta // *J. Mater. Chem.* 1998. Vol. 8. P. 2137-2145.
- [2] *Hu J.-Z., Wan C., Vjunov A., Wang M., Zhao Z., Hu M.-Y., Camaioni D.-M., Lercher J.-A.*  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR studies of HBEA zeolite at low to high magnetic fields // *J. Phys. Chem. C.* 2017. Vol. 121. P. 12849-12854.
- [3] *Vjunov A., Fulton J.-L., Huthwelker T., Pin S., Mei D., Schenter G.-K., Govind N., Camaioni D.-M., Hu J.-Z., Lercher J.-A.* Quantitatively Probing the Al Distribution in Zeolites // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136. P. 8296-8306.

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА МОРФОЛОГИЮ И СОСТАВ ЧАСТИЦ МОЛИБДЕН-ВАНАДИЕВЫХ СИНЕЙ

**Касимова Л., Накисько Е.Ю., Мячина М.А., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В.**

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, г. Москва, E-mail: 202536@muctr.ru*

Молибден-ванадиевые сини представляют собой класс полиоксометаллатов (ПОМ) – кислородсодержащих соединений переходных металлов, способных формировать нанодисперсные золи с размером частиц от не-

скольких до десятков нанометров. ПОМ обладают различными свойствами, что делает их применение перспективным для различных каталитических реакций, мембранных технологий и создания компонентов топливных элементов. Кроме того, они служат прекурсорами для синтеза карбидных катализаторов, востребованных в процессах переработки углеводородов [1, 2].

Целью данной работы является определение влияния условий синтеза на морфологию и состав частиц молибден-ванадиевых синей.

Дисперсии молибден-ванадиевых синей были получены путем восстановления гептамолибдата и метаванадата аммония в кислой среде, где в качестве восстановителя использовалась аскорбиновая кислота. Были синтезированы дисперсии состава  $[\text{Mo}]:[\text{V}] = 90:10$  и  $80:20$ . Варьировались значения pH, молярное соотношение  $[\text{R}]:[\text{Mo}+\text{V}]$ . Образцы были охарактеризованы при помощи фотон-корреляционной спектроскопии (ФКС), электронной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и электронной дифракцией.

Было установлено, что агрегативно устойчивые дисперсии можно синтезировать в интервале pH от 1,5 до 2,2. Для них характерно наличие частиц торообразной формы. В указанной области наблюдается постоянство размера частиц во времени. По данным ПЭМ установлено, что в синтезированных дисперсиях с молярным соотношением  $[\text{Mo}]:[\text{V}] = 90:10$  присутствуют частицы двух типов: сферические – 9 нм и округлые диаметром 22 нм. В дисперсиях с молярным соотношением  $[\text{Mo}]:[\text{V}] = 80:20$  представлены как первичные частицы с преобладающим диаметром 22 нм, так и их сферические агрегаты.

По данным электронной дифракции наблюдается уменьшение степени закристаллизованности частиц при увеличении содержания ванадия в образцах.

## Литература

- [1] Wang S.-S., Yang G.-Yu. Recent Advances in Polyoxometalate-Catalyzed Reactions // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 11., P. 4893-4962.
- [2] Budych M.J.W. et al. The future of polyoxymetalates for biological and chemical applications // Coordination Chemistry Reviews. 2023. V. 493. P. 215306.

# СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПЛЕНКИ КАЛЬЦИЕВОГО АЛЬГИНАТА К ИОНАМ $Pb^{2+}$

Хайдарова С.С., Хаитбаев А.Х.

Национальный университет Узбекистана им.М.Улугбека, Узбекистан, Ташкент. E-mail: haydarovasadoqat@gmail.com

Альгинат натрия – биополимерное вещество, извлекаемое из водорослей Charophyceae и состоящее из остатков  $\beta$ -D-маннуриновой кислоты (М) и  $\alpha$ -L-гулуриновой кислоты (G), связанных 1-4 гликозидными связями. Альгинат натрия широко используется для различных целей в пищевой, медицинской, косметической и текстильной промышленности [1-2]. Поэтому исследование альгината натрия и его свойств является актуальным. Для этого в ходе наших исследований из водорослей Charophyceae методом кислотно-щелочной экстракции был выделен альгинат натрия и изучен его свойства [3-4].

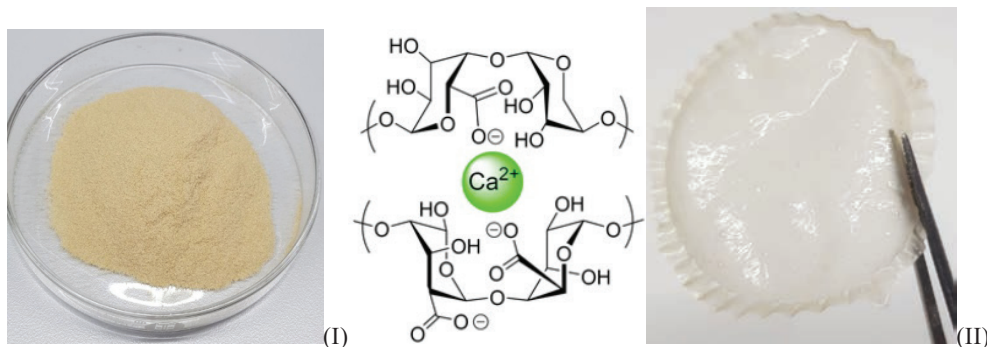
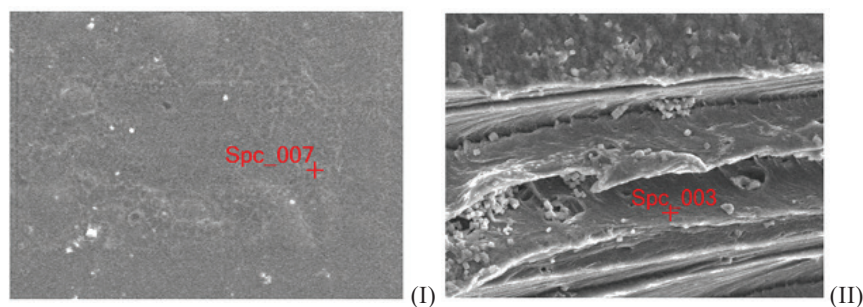


Рис. 1. (I) Альгинат натрия из Charophyceae; (II) Материал пленки альгината кальция

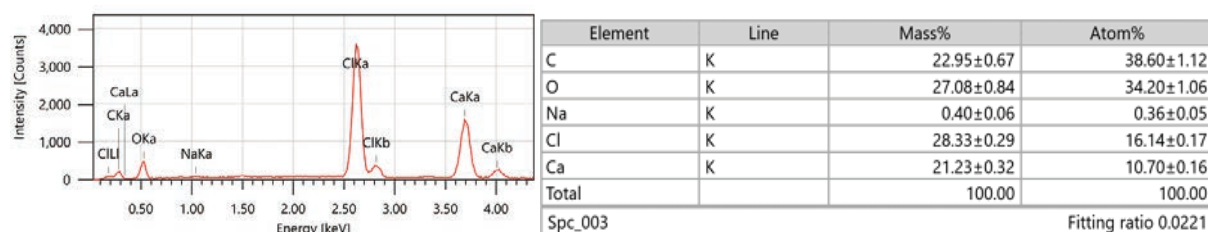
При синтезе пленочных материалов на основе альгината натрия готовили 3 % раствор альгината натрия в воде, помещали в чашку Петри и высушивали в сушильном шкафу при температуре  $40^{\circ}C$  в течение 24 часов. Полученную пленку оставляли в растворе  $CaCl_2$  на 2 часа для формирования кальциевого композиционного материала, а затем снова сушили. Полученный пленочный материал прозрачный, тонкий и гибкий (рис. 1), а его структура была проанализирована с использованием физических методов исследования.

По данным анализа СЭМ-ЭДС, при сравнении пленок альгината натрия с пленками альгината кальция на поверхности пленок также происходят изменения, обусловленные взаимодействием металла Ca в группе  $-COO-$  с кислородом в глауриновой и маннуриновой кислотах (рис.2). Так-



**Рис. 2.** Снимки СЭМ пленок альгината натрия (I) и альгинат кальция (II)

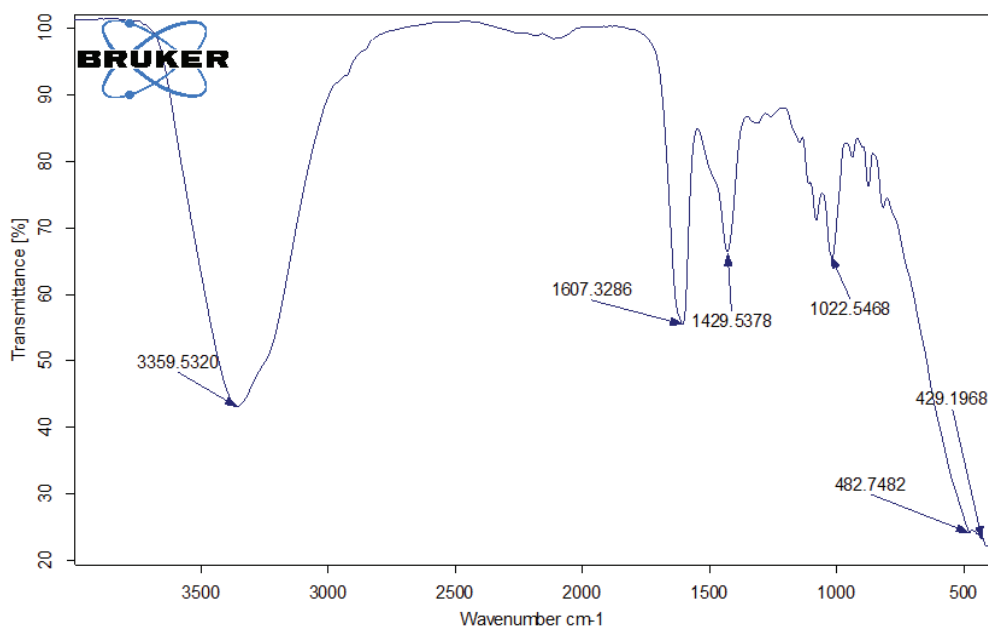
же по данным ЭДС основного элементного состава было определена следующие значения: C-22,95 %; O-27,08 %; Ca-21,23 %; и Na – 0,40 % (рис.3).



**Рис. 3.** Значения ЭДС пленки альгината кальция

Согласно, анализу методом инфракрасной (ИК) спектроскопии, в составе выделенного вещества наблюдаются следующие характерные полосы поглощения: в области  $3359\text{ см}^{-1}$  сильный широкий интенсивный пик, обусловленный гидроксильными группами –ОН, входящими в состав гулурановой и маннурановой кислотных остатков пленки альгината кальция. В области  $2980\text{ см}^{-1}$  слабый по интенсивности пик, соответствующий симметричным и асимметричным валентным колебаниям группы –СН. В области  $1607\text{ см}^{-1}$  валентные колебания группы С=О в составе карбоксилатной группы COONa. В области  $1429\text{ см}^{-1}$  слабо выраженный пик, относящийся к деформационным колебаниям связи С–ОН. В области  $1022\text{ см}^{-1}$  полоса поглощения, характерная для С–С связей в пирановом кольце. В области  $792\text{--}616\text{ см}^{-1}$  – пики, возникающие в результате асимметричных колебаний связей С–Н в кольцах  $\alpha$ -гулурановой и  $\beta$ -маннурановой кислот.

В ходе нашего исследования были изучены сорбционные свойства кальциевой альгинатной пленки. Сорбционные свойства пленки альгината кальция с удельной ионообменной емкостью (СИОЕ) 3,6 мг-экв/г были изучены в растворе искусственно приготовленных ионов  $\text{Pb}^{2+}$ . Для этого к 50 мл искусственно приготовленного раствора с нормальностью 0,0125



**Рис. 3.** Значения ЭДС пленки альгината кальция

N  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  добавляли 0,1 г сорбента. Изменение концентрации ионов  $\text{Pb}^{2+}$  до и после сорбции определяли с помощью спектрофотометра SPECORD 200/PLUS UV-Vis. Сорбция ионов  $\text{Pb}(\text{II})$  проводилась в статических условиях при температуре 303 К. Все эксперименты выполнялись при комнатной температуре с использованием деионизированной воды. Установлено, что количество ионов металла, поглощённых сорбентом, составляет 18,24 мг/г.

**Табл. 1.** Сорбционная способность пленки альгината кальция

№	Нормальность (N) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Pb}^{2+}$ поглощенное сорбентом (мг/г)
1	0.0125	18,24
2	0.025	39,56
3	0.05	75,13
4	0.1	120,65

По результатам проведённых экспериментов было установлено, что плёнка на основе кальциевого альгината обладает высокой сорбционной способностью по отношению к ионам  $\text{Pb}^{2+}$ . Сорбция ионов меди в количестве 18,24 мг/г из раствора  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с концентрацией 0,0125 N свидетельствует об эффективности данного сорбента даже при низких концентрациях. Особенно стоит отметить, что при концентрации 0,1 N коли-



чество адсорбированных ионов  $Pb^{2+}$  достигло 120,65 мг/г, что указывает на высокую ёмкость и сорбционную способность кальциевого альгината.

Полученные результаты подтверждают, что плёнка из кальциевого альгината может эффективно использоваться в качестве естественного биополимерного сорбента для удаления ионов тяжёлых металлов на основе ионного обмена. Экологическая безопасность, нетоксичность и возможность регенерации делают кальциевый альгинат перспективным материалом для очистки окружающей среды от загрязнений тяжёлыми металлами.

### **Литература**

- [1] *Kristiansen K, Potthast A, Christensen B.* Periodate oxidation of polysaccharides for modification of chemical and physical properties. // *Carbohydr.Res.* –2010. V. –345 P. 1264-1271.
- [2] *Wu Y, Liu Y, Nai-an SH, Zi-qi G, Wen-hao F, Hai-yue Y, Yosry M, and Xiu-mei M.* A soft tissue adhesive based on aldehyde-sodium alginate and amino-carboxymethyl chitosan preparation through the Schiff reaction. // *Frontiers of Materials Science.* –2017. V. 11. P. 215-222.
- [3] *Yang J, Xie Y, He W.* Research progress on chemical modification of alginate: A review. // *Carbohydrate Polymers.* 2010. V. 84. P. 33-39
- [4] *Khaitbaev A.Kh., Khaydarova S.S., Siddiqova S.Q.* Extraction of sodium alginate from *Charophyceae* algae. / *Chem. Proc.* 2022, November, 4, P. 1-3

## **СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МАГНИТОАКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ**

**Холомейдик А.Н.<sup>1</sup>, Панасенко А.Е.<sup>1</sup>, Сергеева А.С.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Россия, Владивосток, E-mail: anik@ich.dvo.ru*

<sup>2</sup>*Дальневосточный федеральный университет, Россия, Владивосток, Русский остров*

В последнее время изучение магнитоактивных материалов является важным направлением в области охраны окружающей среды. Такие материалы способны эффективно удалять загрязняющие вещества из водных сред, а также могут быть легко отделены от растворов с помощью магнитного поля, что упрощает процесс очистки.

Целью данной работы явилось исследование сорбционных свойств магнитоактивного образца на основе алюмосиликата из соломы риса по отношению к ионам свинца и марганца.

В работе изучен образец магнитоактивного алюмосиликата, полученный методом прямого осаждения по схеме, представленной на рис. 1.

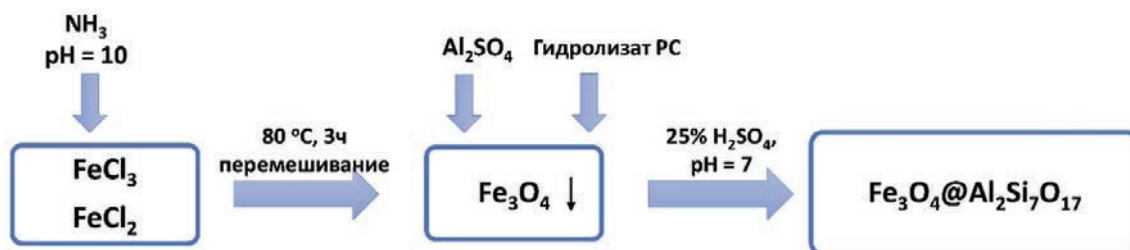


Рис. 1. Схема получения магнитоактивного алюмосиликата

Схема получения образца включает два этапа: на первом этапе был синтезирован оксид железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (магнетит) из растворов солей  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{FeCl}_2$  в присутствии аммиака; на втором этапе получен композитный материал на основе магнетита и алюмосиликата натрия. В качестве источника кремнезёма служил щелочной гидролизат соломы риса (РС).

Согласно результатам элементного анализа, образец содержит 45.3 %  $\text{SiO}_2$ , 10.6 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 44.1 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , что соответствует составу  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{17}$ . В ИК-спектре образца присутствуют полосы поглощения, отвечающие колебаниям связей Si–O и Si–OH, Si–O–Al. Результаты РФА представлены на рис. 2.

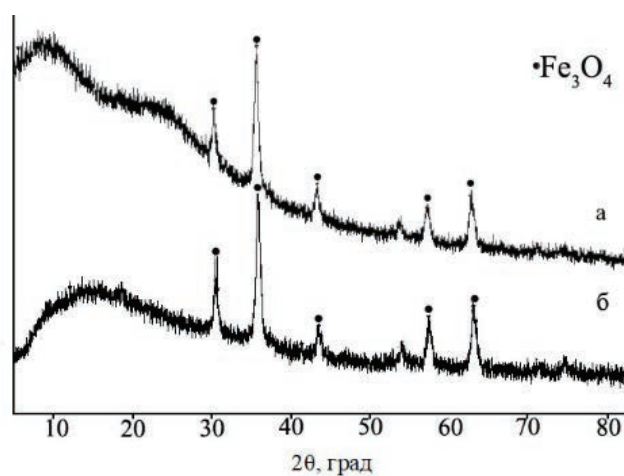
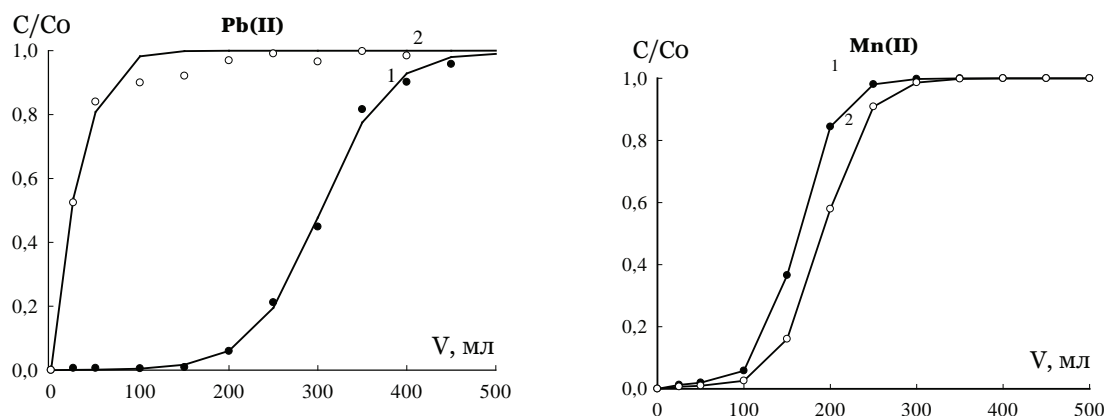


Рис. 2. Рентгенограмма образца магнитоактивного алюмосиликата (а), образец магнитоактивного алюмосиликата, прокалённого при 1000 °C (б)

На рентгенограмме присутствуют выраженные рефлексы, соответствующие кристаллической фазе магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (рис. 2а). После прокаливании при 1000 °С рефлексы находятся в тех же положениях (рис. 2б), что однозначно доказывает, что в образце присутствует кристаллическая термостабильная фаза состава  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (магнетит).

При наложении внешнего магнитного поля (постоянного магнита) образец приобретает магнитный момент и сохраняет остаточную намагниченность в отсутствии внешнего магнитного поля, что указывает его ферромагнитные свойства. Величина удельной поверхности образца, измеренная по метиленовому голубому, составляет 170.8 м<sup>2</sup>/г.

Сорбционные свойства материала исследовали в динамическом режиме, результаты представлены на рис. 3. На основе полученных данных были рассчитаны параметры сорбции (табл. 1).



**Рис. 3.** Динамические выходные кривые сорбции ионов свинца и марганца:  
1 – без магнитного поля; 2 – под влиянием магнитного поля

Как видно из данных, представленных на рис. 3, полученный материал является более эффективным для удаления ионов свинца, чем марганца, что подтверждается значениями динамической обменной и полной динамической обменной емкости (табл. 1).

Исследовано влияние магнитного поля на процесс сорбции. Показано, что в магнитном поле сорбционная способность по отношению к ионам  $\text{Pb(II)}$  снижается более чем в 50 раз, в то время как по отношению к ионам  $\text{Mn(II)}$  в магнитном поле сорбция увеличивается, что скорее всего обусловлено парамагнитными свойствами ионов  $\text{Mn}^{2+}$  (табл. 1).

Для описания процесса сорбции в динамической колонке использовали модель Томаса, которая позволяет оценить максимальную сорбционную емкость ( $q_0$ ) сорбента и константу скорости сорбции ( $k_t$ ) (табл.1). Рассчитанный коэффициент аппроксимации  $R^2$  варьируется в интервале

Таблица 1. Динамические параметры сорбции

Параметры	Pb(II)		Mn(II)	
	Без магнитного поля	В магнитном поле	Без магнитного поля	В магнитном поле
Динамическая обменная емкость, мг/г	76.10	-	19.53	22.15
Полная динамическая обменная емкость, мг/г	119.01	2.26	20.12	30.23
Уравнение Томаса				
$q_0$ , мг/г	146.43	10.65	51.79	66.08
$k_t$ , мл/мин·мг	0.952	1.84	1.63	1.41

0.98–0.99 и свидетельствует о применимости модели к экспериментальным данным.

Как показано в табл. 1, под влиянием магнитного поля во время сорбции ионов Pb(II) снижается не только значение максимальной емкости ( $q_0$ ), но и константы скорости ( $k_t$ ), что свидетельствует о замедлении процесса сорбции. При сорбции ионов Mn(II) наблюдается обратный эффект: одновременное увеличение значений  $q_0$  и  $k_t$  (табл. 1), что указывает на увеличение максимальной сорбционной емкости за счет возрастания скорости сорбции, а не за счет увеличения массы сорбента, как например показано в работах [1, 2]

Таким образом данный композитный материал обладает высокими сорбционными свойствами и может быть применен для разделения металлов в динамической колонке. Результаты исследования подчеркивают важность учета магнитных эффектов при использовании магнитоактивных материалов для очистки водных сред и открывают новые перспективы для оптимизации процессов сорбции в зависимости от природы загрязняющих веществ.

*Исследование выполнено в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН № FWFN(0205)-2022-0002.*

## Литература

- [1] Han R.P., Wang Y.F., Yu W.H., et al. // J. Hazard. Mater. 2007. № 141. P. 713-718.
- [2] Wang C, Gui B., Li T., et al. U(VI) // Arabian Journal of Chemistry. 2024. V. 17. № 11. 106007.

# **АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ**

**Конюхов В.Ю.<sup>1</sup>, Ярыкин Д.И.<sup>2</sup>, Боровиков В.Н.<sup>3</sup>, Кудряшов Н.И.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Национальный ядерный исследовательский университет (МИФИ), г. Москва, E-mail: volkon\_1@mail.ru*

<sup>2</sup>*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва*

<sup>3</sup>*Российский химико-технологический институт имени Д.И. Менделеева*

Наноалмаз (НА) представляет собой углеродную наноструктуру размером от 1 до 10 нм, в кристаллической решётке которой атомы расположены так же, как и в алмазе. Добавление НА в различные системы может значительно изменить в лучшую сторону их эксплуатационные свойства.

Характер поверхности адсорбента, например, её гидрофильность или гидрофобность, можно установить, исходя из адсорбционных свойств в отношении веществ различной полярности. Обычно характер поверхности адсорбентов определяют по т.н. коэффициенту гидрофильности  $k$ , равному отношению  $q_{\text{II}}/q_{\text{H}}$  теплот адсорбции полярных  $q_{\text{II}}$  и неполярных  $q_{\text{H}}$  веществ [1-3].

Настоящая работа посвящена установлению гидрофильности поверхности детонационного НА, а также его окисленной и восстановленной модификаций путем определения теплот адсорбции воды и гептана методом обращенной газовой хроматографии.

Исследования поверхности образцов НА проводили на хроматографе «Кристалл 2000М», детектором служил катарометр, газом-носителем – гелий с объёмной скоростью 20 см<sup>3</sup>/мин. Для сохранения на приемлемом уровне гидравлического сопротивления слоя адсорбента в хроматографической колонке исследуемый НА предварительно наносили на поверхность инертного носителя (флуоропак-80, НА ~5 % от массы носителя). Для этого порошок НА серого цвета смешивали с белым носителем до получения однородной по цвету фазы. Затем полученный таким путем адсорбент помещали в хроматографическую колонку длиной 40 см и диаметром 3 мм и «тренировали» его в токе гелия в течение 2 часов при температуре 100 °С.

Изотермы адсорбции воды и гептана  $a = f(P)$  при различных температурах получали обработкой хроматографических пиков по методике, описанной в литературе [1-3]. Далее, из изотерм получали изостеры адсорбции



в координатах  $\ln P = f(1/T)$  при постоянных значениях степени заполнения поверхности  $\theta$  (т.е. адсорбции  $a$ ).

Экспериментальные точки как в случае воды, так и в случае гептана в координатах  $\ln V$  от  $1/T$  группируются вдоль прямых. Это позволило из тангенса угла наклона определить дифференциально-молярные теплоты адсорбции при максимальной концентрации адсорбата в газовой фазе. Для поверхности детанационных алмазов они оказались равными  $-28,2$  и  $-45,1$  кДж/моль (воды и гептана, соответственно).

Изостеры адсорбции, вычисленные из изотерм адсорбции, оказались практически параллельны друг другу для обоих адсорбатов (в широком интервале изменения  $\theta$ ). Это означает постоянство дифференциально-молярных изостерических теплот адсорбции при изменении степени заполнения поверхности  $\theta$ . Постоянство  $q_{st}$  свою очередь свидетельствует об энергетической однородности поверхности наноалмазов. Из тангенса угла наклона прямых вычислили дифференциально-молярные изостерические теплоты адсорбции, их значения изменяются в пределах  $28,6-30,8$  кДж/моль для воды и  $44,0-49,5$  кДж/моль для гептана.

Найденные различными методами дифференциально-молярные теплоты адсорбции оказались близкими друг к другу, это позволило определить коэффициент гидрофильности поверхности наноалмазов  $k$ . Из отношения средних в исследуемом интервале температур дифференциально-молярных теплот адсорбции воды и гептана, он оказался равным  $0,62$ .

Сравнение удельных удерживаемых объемов  $V$  воды и гептана с аналогичными величинами для окисленного НА [1] показывает, что дополнительное окисление поверхности приводит к значительному увеличению  $V$  для обоих адсорбатов при всех исследованных температурах, т.е. удерживаемые объемы возросли более чем в  $1,5$  раза.

Сравнение полученных значений  $q_{max}$  с найденными ранее для НА с окисленной поверхностью показало, что для воды  $q_{max}$  несколько уменьшилась с  $-36,3$  кДж/моль до  $-31,6$  кДж/моль, в случае гептана – практически не изменилась и составляет  $-49,5$  кДж/моль. Таким образом, дополнительное окисление поверхности НА мало изменило природу поверхностных групп, ответственных за адсорбцию как воды, так и гептана, но увеличивало их поверхностную концентрацию.

## Литература

- [1] Ярыкин Д.И., Конюхов В.Ю., Гегова Р.С., Спицын Б.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов 2022, Т. 58, № 6, с. 1 – 6.
- [2] Конюхов В.Ю. Исследование адсорбционных свойств красочных пигментов методом газовой хроматографии // Журнал прикладной химии. 2000, Т.73, Вып. 4, С. 563–566.
- [3] Паркаева С.А., Белякова Л.Д., Ларионов О.Г. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 2. С. 283.

## **СИНТЕЗ ПЕРСПЕКТИВНЫХ СОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ КОНТАКТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД**

**Копосов Н.А., Кузьмина К.С., Стоянова А.Д.**

*Копосов Н.А., Кузьмина К.С., Стоянова А.Д. – ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», 125047. Россия, Москва, E-mail: 241473@mustr.ru.*

Актуальность проблемы сброса загрязненных сточных вод в реки, озера и другие крупные водные объекты Российской Федерации растет с каждым годом. Разработка и последующее внедрение технологических процессов очистки, в которых количество загрязняющих веществ сводилось бы к минимуму, не успевают за ростом объемов производств химических, целлюлозных и других обрабатывающих предприятий.

По данным ежегодного отчета Росстата об основных показателях охраны окружающей среды за 2022 год вклад промышленности в объем сброса загрязненных сточных вод составил 3918,9 млн. м<sup>3</sup>, из которых порядка 10 % приходится на производство химических веществ и продуктов [1].

Весомый вклад в общий объем загрязненных сточных вод вносят неорганические техногенные отходы. Неорганические загрязнения поступают в гидросферу со сточными водами черной, цветной металлургии, а также с водами, образующимися при добыче твердого и жидкого топлива. В виду отсутствия высокоэффективных систем извлечения загрязнений большинство компонентов попадает в сточные воды, в том числе ионы тяжелых и цветных металлов (Cd, Pb, Cr, Zn, Ni, Cu, Fe, Al и др.), суспензии и т.д.

Применение керамических высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ) является перспективным способом удаления загрязняющих веществ из сточных вод промышленных предприятий за счет совокупности сорбционных и эксплуатационных свойств пористой керамики.

Синтез керамического каркаса ВПЯМ проводится по технологии, описанной в работе [2] методом репликации матрицы ретикулированного пенополиуретана (ППУ), который имеет структуру разветвленной системы взаимосвязанных эллипсоидных ячеек. Заранее приготовленный тиксотопный керамический шликер в процессе пропитки сцепляется с поверхностью полимерной матрицы ППУ, перенимая геометрию последней. В процессе высокотемпературного обжига происходит термодеструкция полимерной основы, спекание керамического шликера и достижение им необходимых прочностных характеристик.

В качестве компонентов шликера применялись шлифпорошок электрокорунда марки F-600 (ЭПК), выполняющий роль наполнителя для повышения конечной механической прочности образца, и керамическая литевая масса марки ТФС в качестве связующего для снижения температуры спекания до 1350 °С за счет наличия в ее составе спекающих добавок. Жидкой фазой шликера является термостойкое связующее на основе  $\text{SiO}_2$  и воды. Далее на синтезированную керамическую матрицу может быть нанесена промежуточная подложка или активный слой, непосредственно участвующий в процессах сорбции [3, 4]. Таким образом, благодаря возможности варьирования состава наносимого активного слоя ВПЯМ применимы в широком спектре сорбционных процессов.

В настоящей работе исследуется возможность применения ВПЯМ в качестве носителя активного угля (АУ) для улавливания загрязняющих веществ из жидкофазного потока сточных вод. На синтезированный керамический каркас методом мультислойной пропитки наносились различные варианты подложки: алюмозоль, кремнезоль, смесь данных золь в пропорции 1 : 1. После нескольких итераций пропитки и последующей сушки при 110 °С образец подвергался обжигу при следующих температурных режимах: 1 – нагрев до температуры 600 °С с градиентом температуры 2 °С/мин.; 2 – выдержка при 600 °С на протяжении 2 часов. Прирост массы образцов после двух итераций пропитки и обжига составил 8,6-28,5 % масс. в зависимости от наносимой подложки, наибольшим приростом массы (27,4-28,5 %) характеризуется подложка из кремнезоля.

Активный слой наносился из взвеси порошкового АУ марки ОУ-Б в водном растворе анионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) додецилсульфата натрия (NaDDS) с концентрацией 10 мг/л в соотношении 0,1 г АУ на 100 мл раствора. Для более равномерного распределения АУ по ВПЯМ активный слой наносился под действием ультразвука. Далее на протяжении 30 минут, подвергался сушке при 110 °С до полной остановки потери массы, после чего операция нанесения активного слоя повторялась. На данном этапе наблюдалась незначительная (1-2 % масс.) потеря массы образцов, по-видимому, связанная с воздействием эффекта кавитации при отстаивании в ультразвуковой ванне на микротрещины ВПЯМ, образовавшиеся в процессе обжига. Полученный образец с нанесенным активным слоем приведен на рис. 1.

Керамические ВПЯМ обладают низким гидравлическим сопротивлением за счет взаимосвязанной структуры ячеек, которую керамический каркас приобретает после термодеструкции ППУ. Другими их преимуществами с точки зрения эксплуатационных свойств являются относительно высокая механическая прочность, обеспечиваемая использованием ЭПК в качестве наполнителя, и пониженная температура спекания. Нанесенный в ка-



**Рис. 1.** ВПЯМ с нанесенным активным слоем АУ

честве сорбционно-активного слоя АУ, в свою очередь, является эффективным промышленным сорбентом, широко применяемым в процессах очистки сточных вод. Таким образом, совокупность эксплуатационных и сорбционных свойств синтезированного материала позволяет сделать вывод о перспективности его применения в промышленной водоочистке.

### **Литература**

- [1] Росстат. Основные показатели охраны окружающей среды за 2023 год. [Электронный ресурс]. – URL: <https://rosstat.gov.ru/compendium/document/13294> (дата обращения 20.04.2025).
- [2] Грунский В.Н., Беспалов А.В., Гаспарян М.Д. и др. // Огнеупоры и техническая керамика. № 4-5. 2012. С. 45-48.
- [3] Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Магомедбеков Э.П. // Огнеупоры и техническая керамика. 2011. № 11-12. С. 23-26.
- [4] Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Мочалов Ю.С. // Теоретические основы химической технологии. 2023. Т. 57. № 6. С. 720-730.

## **РАЗРАБОТКА КОМПОЗИТНЫХ УГЛЕРОД-СИЛИКАТНЫХ АДсорбЕНТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

**Коваленко Г.А.\*, Перминова Л.В., Мосеенков С.И., Кузнецов В.Л.**

*Институт катализа СО РАН, Россия, Новосибирск*

*\*E-mail: galina@catalysis.ru*

Успехи в технологии полупромышленного получения углеродных нанотрубок (УНТ) с контролируемыми параметрами, такими как, диаметр и длина, позволили перейти к новому этапу практического использования УНТ, а именно, получению УНТ-содержащих композитов с различным химическим составом и заданными свойствами. Композитные углерод-силикатные материалы (КУСМ) являются основой для получения радиационно-стойких материалов, используемых в экстремальных условиях (космос, атомная энергетика). Углерод-силикатные композиты нашли применение в нанoeлектронике и сенсорики; их исследуют как материалы электродов для Li-ионных батарей и супер-конденсаторов. Кроме того, КУМС представляют практический интерес как бифункциональные адсорбенты для процессов очистки, разделения и обогащения, поскольку сочетают физико-химические свойства составляющих материал компонентов, в том числе, гидрофобность УНТ и гидрофильность силикагеля ( $\text{SiO}_2$ ).

Систематические научно-практические исследования по получению новых адсорбентов – носителей для нанесенных металлических катализаторов, а также для ферментов, проводятся в Институте катализа более 65 лет. В данной работе авторами были получены и изучены композитные углерод-силикатные материалы с варьируемым составом [1]. В качестве углеродного компонента использовали многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), синтезированные в процессе высокотемпературного пиролиза этилена на нанесенном катализаторе  $\text{Fe:Co/CaCO}_3$ . Силикатный компонент в виде диоксида кремния был введен в состав КУСМ при помощи двух предшественников  $\text{SiO}_2$  – силиказоля марки Лейксил<sup>TM</sup> и силана (тетраэтоксисилана). Содержание диоксида кремния в композитах варьировали от 3 до 60 мас%. После сушки и соответствующей термообработки при 250–350°C композитные материалы были охарактеризованы различными физико-химическими методами: азотная порометрия, электронная микроскопия, рентгено-флуоресцентный анализ, термический гравиметрический анализ. Было показано, что текстурные характеристики КУСМ изменялись при уве-



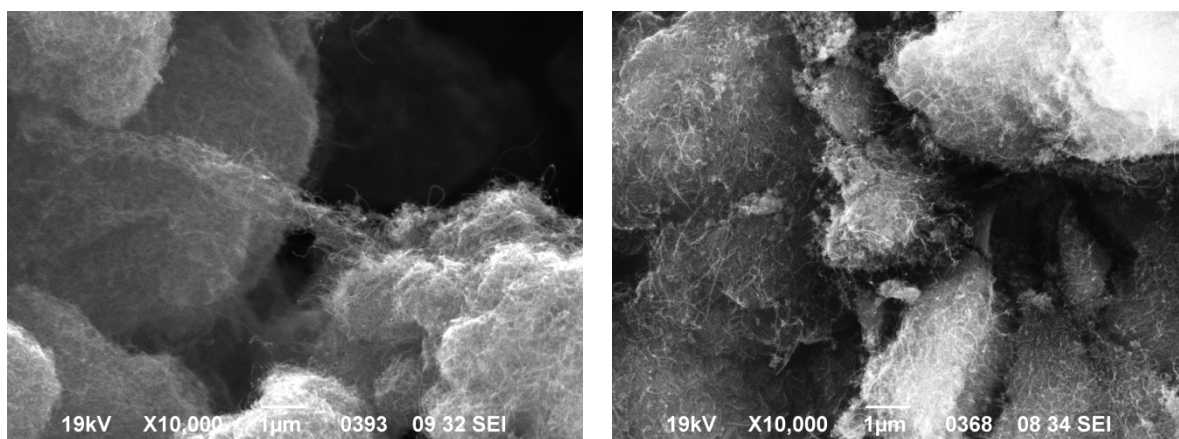
личении содержания  $\text{SiO}_2$  (Таблица): так, удельная поверхность возрастала; объем пор уменьшался; на кривых распределения по размерам пор наблюдались выраженные максимумы, например, при содержании  $\text{SiO}_2$ , равном 11 мас. %, максимум соответствовал размеру пор 20–35 нм. Как показал термический анализ, при увеличении содержания диоксида кремния в композитах температура выгорания углерода монотонно повышалась с 610–630 до 670–690°C, что указывало на увеличение термостойкости композитных материалов по сравнению с углеродными нанотрубками. Удельная электропроводность КУСМ линейно уменьшалась с ростом содержания диэлектрической компоненты ( $\text{SiO}_2$ ), вероятно, из-за блокировки образования новых контактов между МУНТ, заключенными в  $\text{SiO}_2$ -содержащие конгломераты. Согласно теории перколяции, описывающей процессы переноса электричества в неупорядоченных системах, таких как КУСМ, содержавшие в составе проводящую фазу (МУНТ) и диэлектрик ( $\text{SiO}_2$ ), практически линейное изменение удельной электропроводности указывало на то, что МУНТ при соотношении их длины к диаметру более 1000, образовывали трехмерную проводящую сетку во всем диапазоне исследуемого химического состава композитов. Было обнаружено, что, чем ниже содержание  $\text{SiO}_2$ , тем больше длина МУНТ, не «замурованных» в  $\text{SiO}_2$ -конгломераты и выступающих из них (рисунки).

**Таблица.** Текстульные параметры композитных углерод-силикатных материалов (КУСМ)

Шифр композита –содержание $\text{SiO}_2$ (по результатам термического анализа)	Удельная поверхность, СБЭТ, м <sup>2</sup> /г	Объем пор, $V_\Sigma$ , см <sup>3</sup> /г	Преобладающий диаметр пор, D, нм
МУНТ	130	0.38	11.5
КУСМ–11.2	200	1.72	34.7
КУСМ–20.9	210	1.51	28.6
КУСМ–29.4	210	1.31	24.7
КУСМ–42.1	235	1.00	17.4
КУСМ–55.3	270	0.63	9.2

Полученные композитные материалы исследовали в качестве носителей-адсорбентов для приготовления гетерогенных биокатализаторов (БК) низкотемпературного синтеза сложных эфиров, активным компонентом в которых была липаза, иммобилизованная исключительно на углеродной поверхности. Известно, что разнообразные сложные эфиры (СЭ), в том эфир монокарбоновых насыщенных (жирных)  $\text{C}_4$ – $\text{C}_{18}$  кислот, являются ценны-

ми продуктами органического синтеза, которые имеют достаточно устойчивый и стабильно растущий рыночный спрос, поскольку применяются в различных отраслях промышленности, например, в качестве душистых веществ и смягчающих компонентов (эмолиентов) в косметических продуктах, поверхностно-активных веществ и эмульгаторов в присадках к современным синтетическим смазочным автомаслам. Рынок (~\$трлн) душистых эфиров короткоцепочечных  $C_2$ - $C_8$  кислот и спиртов. имеет тенденцию к ежегодному 5–6 %-ному росту.



**Рисунок.** СЭМ изображения КУСМ–7.4 (слева) и КУСМ–58.3 (справа) при одинаковом увеличении

Гетерогенные биокатализаторы (БК) были приготовлены на основе полученных КУСМ и адсорбированного на них рекомбинатного фермента-липазы [2]. Было показано, что липаза адсорбировалась исключительно на гидрофобной поверхности не замурованных МУНТ. Была исследована зависимость свойств БК, таких как ферментативная активность, субстратная специфичность и операционная стабильность в реакции этерификации гептановой  $C_7$  кислоты бутиловым  $C_4$  спиртом при  $20 \pm 2^\circ C$  в гексане, от химического состава КУСМ-адсорбента. Было показано, что при увеличении содержания  $SiO_2$  и, соответственно, при уменьшении содержания МУНТ, величина адсорбции фермента и активность биокатализаторов монотонно уменьшались, достигая 2–8-кратного падения и при максимальном содержании  $SiO_2$  (58 мас%).

По мнению авторов, полученные композитные углерод-силикатные материалы обладают коммерческим потенциалом для практических приложений в качестве бифункциональных гидрофильно-гидрофобных носителей, в том числе в процессах адсорбции и очистки, а также при разработке

чувствительных элементов с иммобилизованными ферментами для сенсоров на основе различных электрохимических устройств.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0034)*

## **Литература**

- [1] Коваленко Г.А., Перминова Л.В., Гойдин В.В., Заворин А.В., Мосеенков С.И., Кузнецов В.Л. //Кинетика и катализа. 2023. Т.64. С. 227–242.
- [2] Kovalenko G., Perminova L., Beklemishev A., Serkova A., Salanov A. // J. Biotechnol. 2024. V. 389, P. 13-21.

# **АНАЛИЗ СПОСОБОВ АКТИВАЦИИ ВАНАДИЙ- ФОСФОРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛЁГКИХ АЛКАНОВ**

**Кравченко В.Д., Воробкало В.А., Никифоров А.И.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Российская Федерация, Москва*

*E-mail: valerkrav04@mail.ru*

В современной химической промышленности значительную долю всех процессов занимают каталитические процессы парциального окисления углеводородов. Перспективным и широко применяемым классом катализаторов подобных процессов являются ванадий-фосфорные катализаторы (т.н. «VPO»). В основе таких катализаторов лежат смешанные оксиды фосфора, ванадия и другие их фазы, которые дополнительно могут быть промотированы различными добавками. Важным этапом синтеза VPO-катализаторов является их активация – прокаливание при высокой температуре в токе газов заданного состава. Распространённой практикой является активация VPO катализаторов в среде реагентов [1], однако такой вариант является технологически сложным и затратным. В рамках данной работы был исследован альтернативный способ активации VPO систем и изучено влияние различного содержания водяных паров в газовой смеси на конечные свойства таких катализаторов. В качестве модельной реак-

ции для оценки каталитических свойств был выбран процесс парциального окисления н-бутана кислородом воздуха в малеиновый ангидрид (МАН).

В ходе данной работы методом сольвотермального синтеза была получена серия прекурсоров промотированных VPO-катализаторов ( $\text{MeVOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ). В качестве реагентов для синтеза использовали  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , реакцию проводили в смеси изобутилового и бензилового спиртов. Полученный осадок отделяли фильтрованием и высушивали. Полученные прекурсоры фракционировали и подвергали активации, которая заключалась в их многоступенчатом прокаливании в токе бутана или смеси азота, воздуха и водяных паров, содержание которых варьировалось для изучения его влияния на свойства итоговых катализаторов.

Полученная серия образцов была охарактеризована различными физико-химическими методами. Структурные и текстурные свойства катализаторов были исследованы методами РФА, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и СЭМ-ЭДС; элементный состав был установлен с помощью метода РФЛА; за электронным состоянием атомов в каталитических композициях следили с помощью метода РФЭС.

Активацию систем проводили по следующим протоколам: в случае прокаливании в токе смеси бутан-воздух реактор, в который была помещена фракция прекурсора, разогревали до температуры  $400^\circ\text{C}$  и выдерживали в этих условиях в течение 72 ч. Активацию в смеси воздух-азот-водяной пар проводили путём многоступенчатой термообработки, температурный режим которой представлен на рисунке 1. В ходе работы было обнаружено, что первый способ обладает рядом недостатков, таких как невоспроизводимость экспериментов и конденсация целевого продукта на выходе из реак-

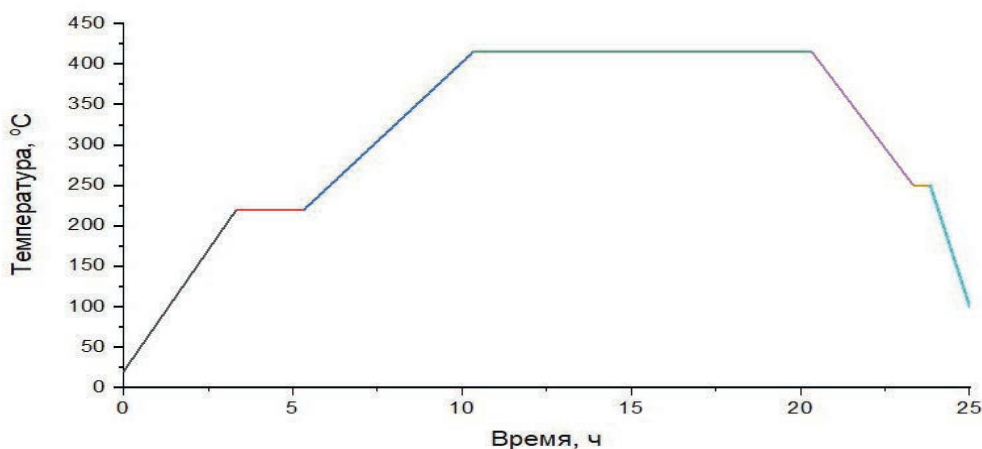
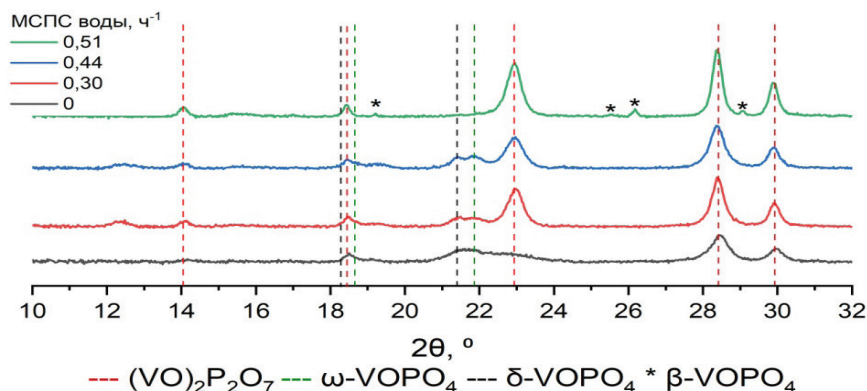


Рис. 1. Температурный режим многоступенчатой активации в смеси воздух-азот-водяной пар

тора, поэтому дальнейшие исследования проводили с использованием прокаливания в среде воздух-азот-водяной пар с разной массовой скоростью подачи (МСПС) воды.

Для VPO систем каталитические свойства образцов напрямую зависят от их фазового состава. Дифрактограммы серии образцов, полученных варьированием содержания воды на стадии активации, приведены на рисунке 2.



**Рис. 2.** Дифрактограммы образцов серии, полученных при разной величине скорости подачи воды в реактор

Основной фазой всех полученных образцов оказался пирофосфат ванадила (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Также, во всех катализаторах кроме активированного с наибольшим содержанием воды наблюдаются фазы ω- и δ-VOPO<sub>4</sub>. Вместо этих фаз, образец, прокалённый с максимальным количеством водяного пара, содержит β-VOPO<sub>4</sub>. Помимо различного фазового состава, наблюдали также повышение кристалличности образцов при добавлении паров воды в активационную смесь. По данным низкотемпературной сорбции азота и СЭМ было установлено, что активация в воздушной-азотной среде с добавлением паров воды изменяет морфологию частиц катализатора и повышает удельную площадь его поверхности.

Каталитические свойства полученных образцов определяли с помощью испытаний в установке с неподвижным слоем катализатора. На вход реактора с катализатором, разогретого в трубчатой печи до 400 °С, подавали модельную смесь, содержащую н-бутан, воздух, пары воды и метан, который был использован в качестве внутреннего стандарта для количественного анализа продуктов. Состав выходящей газовой смеси анализировали методом газовой хроматографии на трёх различных колонках и детекторах. По полученным данным рассчитывали показатели конверсии и селектив-



ности. Каталитические свойства серии образцов, активированных в среде воздух-азот-водяной пар, приведены в таблице 1.

**Таблица 1.** Результаты каталитических испытаний лучших образцов из серии.

№	МСПС $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{г}/(\text{г}_{\text{катализатор}} \cdot \text{ч})$	Конверсия бутана, %	Селективность по МАН, мольн. %
	1 0	74	76
2	0,30	77	80
3	0,44	78	82
4	0,51	87	76

Видно, что с увеличением содержания воды в активационной смеси растёт каталитическая активность образцов. Кроме того, при добавлении паров воды в смесь селективность по МАН проходит через максимум.

Таким образом, с помощью физико-химических методов было установлено, что содержание водяных паров в газовом потоке в процессе активации влияет на фазовый состав катализаторов и превращения в целевые активные фазы  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ , а также повышает степень кристалличности катализаторов. Кроме того, условия прокаливания влияют на морфологию и площадь поверхности получаемых катализаторов, что также влияет на их каталитические свойства. Варьирование условий активации, в частности, содержания паров воды, позволяет добиться хороших каталитических свойств в исследуемом процессе, и в дальнейшем оптимизированная методика может быть внедрена для промышленного синтеза катализаторов.

## Литература

- [1] *Taufiq-Yap Y. H. et al.* The effect of the duration of n-butane/air pretreatment on the morphology and reactivity of  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  catalysts //Catalysis letters. – 2001. – Vol. 74. – P. 99-104.

## **ПРИМЕНЕНИЕ АДсорбЕНТОВ ДЛЯ КАПСУЛИРОВАНИЯ СОЛЕВОГО КОНЦЕНТРАТА**

**Крисанова В.А., Липин А.А.**

*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Россия, Иваново, E-mail: krisanova\_va@mail.ru*

Адсорбенты играют важную роль в современных технологиях обработки и хранения веществ, обеспечивая эффективное удержание загрязняющих веществ. В связи с растущими экологическими проблемами и необходимостью в эффективных технологиях очистки адсорбенты являются перспективным инструментом для минимизации воздействия на окружающую среду [1].

В технологических процессах очистки промышленных сточных вод и фильтратов полигонов твердых бытовых отходов (ТБО) образуется значительное количество отходов в виде жидких концентрированных агрессивных растворов, требующих утилизации. В качестве перспективного способа утилизации может быть предложено применение адсорбентов для удержания техногенных растворов с последующим заключением частиц адсорбента в герметичную оболочку, то есть капсулирование. Капсулирование адсорбента защитной полимерной плёнкой позволит не только утилизировать отходы, но и получить продукты меньшего класса опасности (4-5), которые можно использовать в качестве техногрунтов для полигонов ТБО.

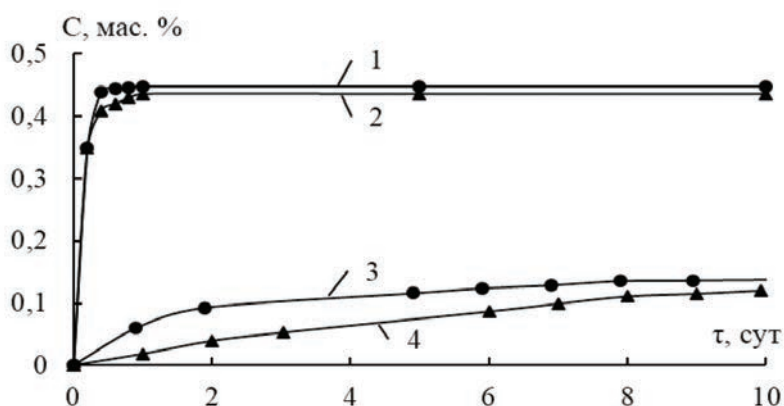
Эффективность процесса капсулирования во многом определяется свойствами и природой адсорбента, массовым соотношением адсорбента и жидкого отхода, материалом оболочки. Эти факторы могут оказывать существенное влияние на процесс капсулирования и, соответственно, на токсичность конечного продукта.

В работе исследовался процесс капсулирования жидкого отхода, представляющего собой солевой концентрат установок обратного осмоса. В качестве адсорбентов тестировались вермикулит, перлит, цеолит со средним размером частиц 2,1; 2,6; 2,8 мм, соответственно. Капсулянтom служили водные дисперсии стиролакрилового и винилового полимеров.

На первом этапе тестировалась сорбционная емкость сорбентов. Установлено, что перлит и вермикулит способны впитывать солевой концентрат в количестве, в 5 раз превышающем массу самого сорбента, а цеолит может впитать только эквивалентное количество солевого концентрата. Поэтому для дальнейших исследований были выбраны перлит и вермикулит.

Для процесса утилизации солевого концентрата с получением капсулированного продукта адсорбент предварительно пропитывался солевым концентратом. Затем пропитанный адсорбент высушивался в сушильном шкафу. После сушки гранулы адсорбента подвергались капсулированию в аппарате псевдоожиженного слоя [2]. Тестирование полученного капсулированного продукта осуществляли путем наблюдения за кинетикой выделения соли в воде. Концентрация раствора определялась кондуктометрическим методом. В результате получены кинетические кривые выделения соли из капсулированных гранул адсорбента.

Показано влияние на концентрацию раствора, окружающего капсулированные частицы, вида адсорбента, массовой доли солевого концентрата в адсорбенте, массовой доли покрытия и материала покрытия. На рис. 1 показаны кривые выделения поглощенной соли из непокрытых и капсулированных частиц адсорбента. Относительная масса покрытия в этом опыте составляла 3, материал покрытия – стиролакриловая дисперсия. Капсулирование позволило снизить концентрацию соли в окружающем частицы адсорбента растворе в 3,2 раза при использовании вермикулита и в 3,6 раза при использовании перлита.



**Рис. 1.** Кривые выделения соли из непокрытых (1, 2) и капсулированных (3,4) гранул сорбента: 1, 3 – вермикулит; 2, 4 – перлит

Показано, что материал оболочки оказывает значительное влияние на её барьерные свойства. Задачей дальнейших исследований является поиск материала оболочки, обеспечивающего получение полностью герметичных капсул.

*Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИИР (Тема № FZZW-2024-0004)*

## Литература

- [1] Кунин А.В., Ильин А.А., Морозов Л.Н., Смирнов Н.Н., Никифорова Т.Е., Прозоров Д.А., Румянцев Р.Н., Афинеевский А.В., Борисова О.А., Гришин И.С., Верес К.А., Курникова А.А., Габрин В.А., Гордина Н.Е. Катализаторы и адсорбенты для переработки природного газа, производства минеральных удобрений, очистки технологических жидкостей. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 132-150.
- [2] Lipin A.G., Lipin A.A., Wójtowicz R. Calculation of degree of coverage in fluidized bed coating // Drying Technology. 2022. V. 40. N 1. P. 30-41.

# РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА В ПРОИЗВОДСТВЕ АММИАКА

**Куликов М.М., Борисова О.А., Кунин А.В.**

*Ивановский государственный химико-технологический университет  
г. Иваново, E-mail: ob857291@gmail.com*

Для синтеза аммиака особый интерес представляют медьсодержащие катализаторы с высокой активностью и селективностью, обладающие заданными химическим и фазовым составом, оптимальной величиной удельной поверхности и определенной пористой структурой. Системы меди и цинка находят применение в производстве катализаторов. Этим требованиям соответствуют как катализаторы низкотемпературной конверсии (НТК) оксида углерода на основе цинка и меди (Cu-Zn-Al), дегидрирования циклогексана (Cu-Mg), так и среднетемпературной конверсии (СТК) на основе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Целью настоящей работы является влияние состава катализаторов на каталитические и структурно-механические свойства.

В работе проведены следующие исследования:

1. Методом РФА установлено влияния соотношения CuO:ZnO на размер частиц оксидов меди и цинка.
2. Термопрограммированное восстановление в интервале температур 100-300 °С и рассчитана степень восстановленности.
3. Определена удельную поверхность образцов и активная поверхность медьсодержащих систем.

Предварительно катализатор активировали в токе водорода при атмосферном давлении и температуре 250 °С.

Методами газовой хроматографии определены удельная и активная поверхности испытанных образцов. Анализ результатов измерения величины удельной поверхности катализаторов после длительного восстановления показывает, что с увеличением содержания меди в образцах удельная поверхность монотонно уменьшается. Соотношения CuO:ZnO варьировалось в пределах 30-70 % для меди и цинка – 70-30 %.

Как можно видеть из таблицы значение площади удельной поверхности хорошо коррелирует с величиной активной поверхности меди в реакции конверсии CO (см. табл.).

**Таблица**

Соотношение CuO:ZnO, % мас.	Удельная поверхность до восстановления, м <sup>2</sup> /г	Удельная поверхность после восстановления, м <sup>2</sup> /г	Активная поверхность меди, м <sup>2</sup> /г
40:60	70,54	58,2	4,6
30:70	166,90	73,3	27,8
50:50	161,31	24,9	18,0
70:30	86,55	19,5	13,21
60:40	132,75	25,5	10,4

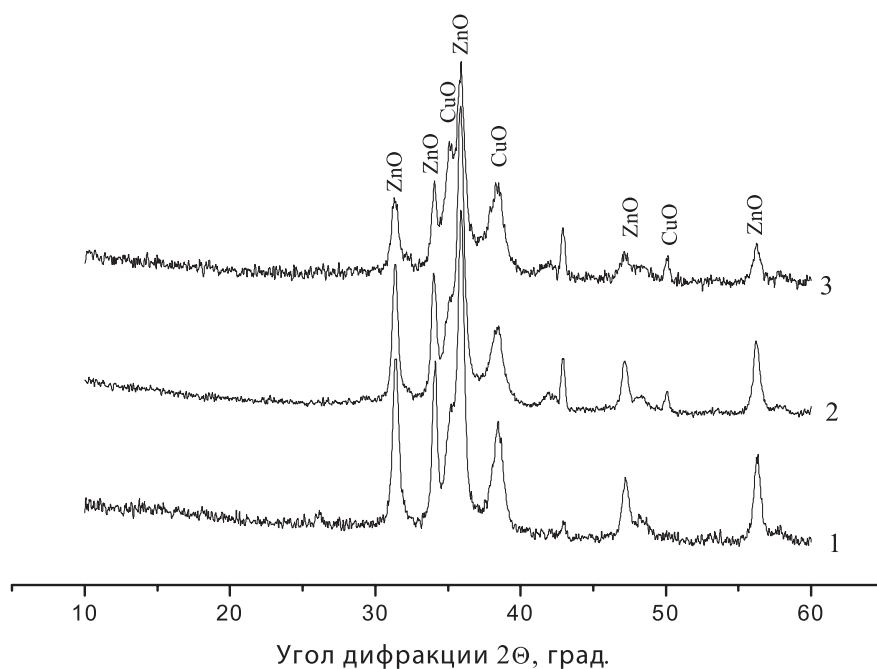
Минимальная величина удельной поверхности соответствует образцу с соотношением Cu:Zn=40:60 и составляет 70 м<sup>2</sup>/г, а максимальной обладает образец с соотношением Cu:Zn=50:50 и составляет 161 м<sup>2</sup>/г.

Медьсодержащий катализатор представляет собой сложную гетерогенную систему, состоящую из нескольких твердых фаз.

Механическая активация образцов существенно изменяет тонкую кристаллическую структуру веществ и химический состав продуктов. Этот метод является весьма перспективным, так как в нем интенсивное измельчение совмещается с повышением реакционной способности поверхности веществ, за счет ее аморфизации и дефектообразования, что приводит к повышению удельной адсорбционной способности и способствует ускорению массообменных процессов.

В соответствии с данными рентгенограммы рис. 1 прокаливание активированной смеси при 320 °С приводит к полному окислению металлов до оксидов. Пики на данной диаграмме образцов уширенные, что свидетельствует о незначительном размере первичных частиц. Это связано с присутствием в активируемой смеси частиц гидроксида алюминия, которые обладают высокой твердостью и способствуют диспергированию образующихся фаз оксидов металлов.

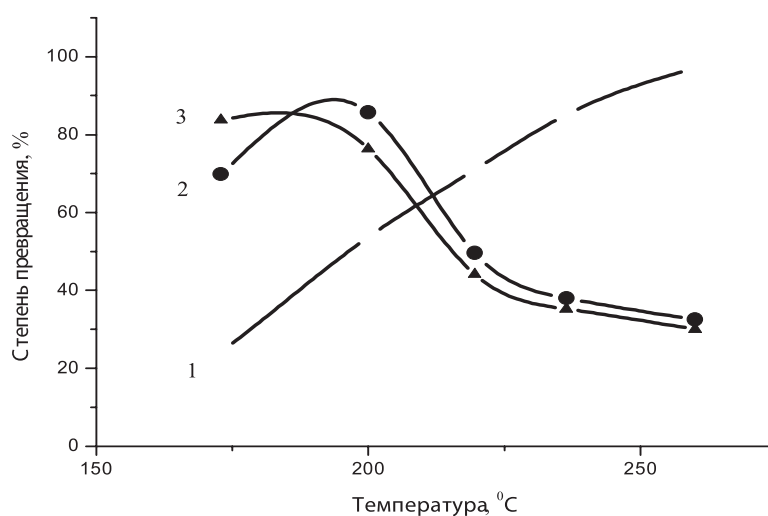




Соотношения Cu:Zn, % мас.: 1 – 50:50; 2 – 30:70; 3 – 70:30

**Рис. 1.** Рентгенограмма прокаленных образцов

Использование катализаторов, устойчиво и эффективно работающих в широкой области температур, позволит улучшить показатели технологического процесса. Синтезированные образцы в реакции паровой конверсии монооксида углерода испытывались в температурном интервале 180–250 °С (рис. 2).



Соотношения Cu:Zn: 1 – 50:50; 2 – 30:70; 3 – 70:30

**Рис 2.** Зависимость степени превращения СО от температуры

Установлено, что высокая каталитическая активность обеспечивается наличием высокой дисперсности и площадью поверхности  $166 \text{ м}^2/\text{г}$ , а также развитой монодисперсной пористой структурой с эффективным размером пор до  $8,5 \text{ нм}$  при массовом соотношении  $\text{Cu}:\text{Zn}=30:70$ .

Наряду с активностью катализаторов большое значение имеет и их селективность. При испытании синтезированного образца катализатора содержание метанола в конденсате с повышением температуры изменяется незначительно и составляет сотые доли  $\text{мг/л}$ . Выход метилацетата на опытном образце также ниже, чем на промышленном. Обнаружена примесь этанола в количестве порядка  $1\text{--}2 \text{ мг/л}$ . Концентрация ацетальдегида в конденсате незначительна и находится примерно на одном уровне для обоих образцов. Образование этилацетата незначительно и наблюдается лишь при температуре  $220^\circ\text{C}$ .

В целом синтезированный образец отвечает требованиям по активности и селективности, предъявляемым к катализаторам низкотемпературной конверсии. Степень активности, определяемая по оксиду углерода (II) составляет порядка  $90\%$ .

## **ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМИНЕРАЛЬНЫХ ГЛИН В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ИОНОВ ХРОМА ПРИ МИКРОВОЛНОВОЙ ОБРАБОТКЕ**

**Кушнарева О.П., Каныгина О.Н.**

*Оренбургский государственный университет, Российская Федерация,  
г. Оренбург, E-mail: olga8-11@yandex.ru*

Природные глинистые минералы обладают высокими адсорбционными свойствами, которые делают возможным их использование в качестве перспективных, эффективных и недорогих сорбентов, в первую очередь, при очистке промышленных стоков. Достаточно много исследований посвящено активации и модификации глин с целью повышения адсорбционной способности, в которых авторы используют различные методы химической и физической обработки.

Практически неизученным является использование СВЧ-поля на адсорбционные характеристики и это стало целью нашей работы. СВЧ-энергия, проникая внутрь образцов, распространяется по всему объему и воздействует на структуру сорбента, что влияет на взаимодействие с сорбатом.

В качестве объектов исследования были выбраны природные глинистые минералы Оренбургской области. Пробы монтмориллонит содержащей глины (ММ) и полиминеральной глины (ПМ) были отобраны на территории месторождения в Оренбургском районе; образец природного полиминерального комплекса (ППК) привезен из Халиловского месторождения в восточной части Оренбуржья. В работе [1] ранее были представлены данные о химическом и фазовом составах исследуемых глин, а также приведены результаты изучения кислотно-основных свойств, полной статической обменной емкости и адсорбционной активности по отношению к ионам хрома.

Определение адсорбционной способности по отношению к катионам хрома из растворов проводили в статическом режиме, концентрации модельных растворов ионов хрома составляли от 250 до 650 мг/л, необходимое значение pH контролировалось pH-метром, количественное определения ионов хрома проводилось фотометрически по реакции с хромазуолом [2]. Воздействие СВЧ-поля происходило при обработке в СВЧ – печи марки Samsung MS 1770OMP (выходная мощность излучения 800 Вт, рабочая частота 2,55 ГГц, время воздействия 10 минут).

Результаты эксперимента описаны, построены изотермы адсорбции в соответствии с моделями Ленгмюра и Фрейндлиха, определены их параметры, которые представлены в таблице 1.

**Таблица 1** – Параметры моделей

Образец $q_m$		Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
		b	$R^2$	$K_f$	n	$R^2$	
ММ	нативная	16,0628	0,0077	0,9538	25,1958	0,5398	0,9345
	СВЧ-поле	17,0018	0,0070	0,9668	24,2565	0,5433	0,9433
ПМ	нативная	21,4756	0,0054	0,9668	28,2725	0,5627	0,9342
	СВЧ-поле	23,9232	0,0049	0,9686	27,2696	0,5705	0,9368
ППК	нативная	22,5693	0,0049	0,9770	28,2547	0,5751	0,9471
	СВЧ-поле	24,2098	0,0058	0,9757	26,4819	0,5658	0,9383

Полученные данные свидетельствуют о мономолекулярном механизме адсорбции для всех образцов по Ленгмюру. Вывод основан на более высоких значениях коэффициентов корреляции.

Степень извлечения ионов хрома природными и активированными СВЧ-полем исследуемыми образцами глин приведена в таблице 2, эти результаты даны для раствора с концентрацией 350 мг/л, как наиболее представительные.

Таблица 2 – Коэффициенты извлечения R ионов хрома

Образец 10 минут		Степень извлечения ионов хрома, %		
		30 минут	60 минут	
ММ	нативная	66.6	86.7	88.9
	СВЧ-поле	68.6	90.6	95.0
ПМ	нативная	41.0	63.5	72.7
	СВЧ-поле	60.9	75.6	77.1
ППК	нативная	70.1	88.9	91.0
	СВЧ-поле	77.9	93.1	99.2

Наиболее высокие адсорбционные свойства выявлены у образца ППК, даже без обработки этот сорбент извлекает более 90 % ионов. Коэффициент извлечения для монтмориллонит содержащей глины тоже достаточно высокий. Полимнеральная глина удаляет чуть более 70 %.

СВЧ-обработка увеличивает эффективность сорбционного извлечения ионов хрома всеми образцами, но наибольший результат обнаружен для ППК, рост составил 9 %. При воздействии СВЧ-поля за счет десорбции структурно связанных молекул воды происходит освобождение дополнительных адсорбционных центров, что проявляется в увеличении адсорбционных характеристик [3].

## Литература

- [1] Адсорбционная активность природных глин Оренбургской области [Электронный ресурс] / О. Н. Каньгина, О. П. Кушнарева, В. А. Бабичева, Т. О. Лялюкова, В. А. Салавьева // Сорбционные и хроматографические процессы, 2024. – Т. 24, № 4. – С. 530-541
- [2] Умланд, Ф. Комплексные соединения в аналитической химии / Ф. Умланд [и др.]. – Москва: Мир, 1975. – С. 231.
- [3] Бельчинская, Л.И. Влияние различных механизмов нагрева слоистого алюмосиликата на сорбционные процессы. Сообщение 1. Сорбция воды при тепловом и электромагнитном (СВЧ) нагреве монтмориллонита / Л. И. Бельчинская, Н. А. Ходосова, Л. А. Новикова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2017. – Т. 17, № 5. – С. 781-791. – EDN ZMZATX.

## **СИНТЕЗ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРНЫХ АССОЦИАТОВ ПОЛЯРНЫХ АМИНОКИСЛОТ С ИОНАМИ МЕДИ В ИСТОЧНИКЕ ЭЛЕКТРОРАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ ИОНИЗАЦИИ**

**Кузнецова Е.С., Пыцкий И.С., Буряк А.К.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Россия, Москва, E-mail: eskuznetsova8@yandex.ru*

Аминокислоты, пептиды и их производные находят широкое применение в различных областях, обладают различной биологической активностью, отличаются низкой термостабильностью. Аминокислоты, классифицируют по разным признакам, в том числе по полярности боковой цепи – полярные и неполярные аминокислоты. Полярные незаряженные аминокислоты (глицин, треонин, цистеин, тирозин, серин, аспарагин, глутамин) имеют полярные функциональные группы: гидроксильная, сульфгидрильная и амидогруппа. Кислые аминокислоты имеют отрицательный заряд при pH 7,0 (аспарагиновая и глутаминовая кислоты). Основные аминокислоты (аргинин, гистидин, лизин) заряжены положительно.

В данной работе рассмотрены возможности ионизации полярных аминокислот в присутствии солей меди в качестве катионизирующих агентов методом электрораспылительной ионизации (ЭРИ). Показано, что эффективность синтеза кластеров зависит от структуры аминокислот, в том числе наличия боковых радикалов и полярности соединений. Эксперимент проведен на масс-спектрометре Bruker Maxis Impact с системой масс-анализаторов Q-TOF. МС спектры получены в положительных ионах. Энергия коллизии в МС/МС-эксперименте подбиралась в диапазоне от 10 до 70 эВ с шагом в 5эВ. В качестве объектов исследования выбраны аминокислоты с различными радикалами боковой цепи: полярные, гидрофильные, незаряженные (аспарагин и глутамин) с амидной группой в радикале, полярные отрицательно заряженные аминокислоты (аспарагиновая и глутаминовая кислоты), положительно заряженные основные аминокислоты (аргинин, гистидин). Для определения соединений подбирали брутто-формулы по точной массе иона и фрагментировали молекулы методом tandemной масс-спектрометрии для восстановления структуры по осколочным ионам. Растворы аминокислот в концентрации 0,4 мг/мл ацетонитрил/вода (v/v=50/50) смешивали с раствором соли  $\text{CuSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  в концентрации 40 мг в 10 мл.



В работах [1-3] авторы исследовали способность аминокислот и пептидов образовывать кластерные соединения различного типа и состава при ионизации методами поверхностно-активированной лазерной десорбции/ионизации (ПАЛДИ) и ЭРИ. Присутствие в растворе ионов меди инициирует агрегацию молекул аминокислот с образованием ряда кластеров различного состава. Так для глутамина в присутствии солей меди помимо молекулярного иона  $M+H^+$  получен кластер  $M+Cu^+$  и высокоинтенсивный кластерный ион  $M-COOH+Cu^+$ . В масс-спектре аспарагина наблюдалась похожая картина: преобладание молекулярного иона, наличие декарбоксилированного иона аминокислоты  $M-COOH$  и образование кластерного иона  $M-COOH+Cu^+$ . Кроме того, из полученных масс-спектров аминокислот в присутствии солей меди видно, что происходит деаминирование аминокислот и затем декарбоксилирование с образованием иона  $M-NH^+-COOH$ . Таким образом, можно отметить, что ионизация глутамина и аспарагина в присутствии ионов меди протекает по схожим механизмам. Это вероятно обусловлено схожей структурой этих соединений. Для ионизации полярных отрицательно заряженных аминокислот (аспарагиновая и глутаминовая аминокислоты) в растворе солей меди также характерно образование высокоинтенсивного молекулярного иона  $M+H^+$  и кластерных ионов различного состава  $M-COOH+Cu^+$  и  $M+Cu^+$ . В масс-спектре глутаминовой аминокислоты обнаружено образование кластерного иона  $M+COOCu^+$ .

Ионизация положительно заряженных основных аминокислот (аргинин, гистидин) в растворе солей меди отличается образованием крупных кластеров состава  $(M+Cu^+) + M-COOH+Cu^+$ . В масс-спектрах этих аминокислот также присутствуют высокоинтенсивные молекулярные ионы, кластерные ионы  $M+Cu^+$  и  $M-COOH+Cu^+$ .

В работе проанализированы особенности ионизации полярных аминокислот в присутствии солей меди и получены кластеры различного состава с использованием масс-спектрометрии в источнике электрораспылительной ионизации.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки высшего образования Российской Федерации по гос. заданию № 125012200583-5 и № 125012200629-9.*

## Литература

- [1] Pytskii I.S., Kuznetsova E.S., Buryak A.K. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2022. Т. 58. № 6. Р. 594-599
- [2] Pytskii I.S., Kuznetsova E.S., Buryak A.K. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2020. Т. 56. № 2. Р. 272-276
- [3] Kuznetsova E.S., Pytsky I.S., Buryak A.K. // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2025. Т. 99, № 1, Р. 98-104.

# **СПЛАВЫ И ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ НА ОСНОВЕ CO-Fe-CR-SI ДЛЯ СИНТЕЗА ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРАТОВ ДО АММИАКА**

**Кузнецова И.И.<sup>1</sup>, Лебедева О.К.<sup>1</sup>, Культин Д.Ю.<sup>1</sup>, Чернышев И.В.<sup>1</sup>,  
Нестеренко С.Н.<sup>1</sup>, Кустов Л.М.<sup>1,2</sup>**

*<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, Россия, Москва, E-mail: kuznetsowair@yandex.ru.*

*<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской ака-  
демии наук, Россия, Москва.*

Электрохимическое восстановление нитратов ( $\text{NO}_3\text{RR}$ ) является одним из способов борьбы с повышенной концентрацией этих экологически небезопасных веществ в воде в результате различных промышленных процессов и избыточного накопления нитратных удобрений в почве в процессе сельскохозяйственной деятельности.

Использование катализаторов из неблагородных металлов экономически выгодно из-за их доступности и долговечности. Такие катализаторы рассматривают как самонесущие, то есть не требующие специальных связующих веществ для соединения каталитических слоев и подложки. Реакция восстановления нитратов до аммиака является сложным 8-ми электронным процессом и включает множество стадий, где лимитирующей является адсорбция ионов на поверхности катализатора.

В данной работе были использованы катализаторы на основе кобальта (сод. Co >75 %), где Co и Fe являются эффективными металлами для создания катализаторов электрохимического синтеза аммиака из нитрата или азота, а кремний и хром являются дополнительными компонентами, которые придают устойчивости и стабильности при многократном проведении процесса. Наиболее высокие результаты достигнуты при содержании в составе катализатора интерметаллического соединения  $\text{Co}_2\text{Si}$ . Реакцию электровосстановления проводили в водном растворе нитрат-ионов (содержание  $\text{NO}_3^-$  12 мМ), а контроль количества получившегося аммиака осуществляли методом спектрофотометрически. Предварительные данные показывают, что сплавы обладают выходом по току от 5 до 58 % в диапазоне потенциала от -1В до -1,6 В (отн. Ag/AgCl).

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-29-00488, <https://rscf.ru/project/25-29-00488/>*

## **Литература**

- [1] *I.I. Kuznetsova, D. Kultin, O. Lebedeva et al. // International Journal of Molecular Sciences. 2025. Vol. 26, no. 4. P. 1650.*

# **ПОИСК НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДАМИ ЦИФРОВОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И ИСКУССТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТА**

**Квашнин А.Г.**

*Сколковский институт науки и технологий, Россия, Москва*

*E-mail: [a.kvashnin@skoltech.ru](mailto:a.kvashnin@skoltech.ru)*

Поиск подходящего катализатора является первым шагом разработки любого нового процесса в химической промышленности. Большинство гетерогенных катализаторов, используемых в промышленности на данный момент было открыто 50-100 лет назад путем невероятно трудоемкого систематического перебора сотен материалов. В последние 20 лет, поиск новых катализаторов был ускорен внедрением методологии рационального дизайна катализаторов с помощью детальной характеристики морфологии и электронной структуры исследуемых материалов, а также расчетов их каталитических свойств методами теории функционала плотности (DFT).

В своих исследованиях мы используем как методы теории функционала плотности, так и машинного обучения для исследования свойств новых материалов, имеющий потенциал в гетерогенном катализе. В частности, проведено исследование структуры высшего бориды вольфрама  $WB_{5-x}$ , материала, обладающего уникальными механическими свойствами, для определения его потенциала применения в гетерогенном катализе. Был разработан метод синтеза высшего бориды вольфрама в виде нанометрового порошка посредством безвакуумного электродугового метода для более эффективного и селективного синтеза порошков  $WB_{5-x}$  [1]. Новая технология синтеза (позволяющая масштабировать синтез) делают  $WB_{5-x}$  очень перспек-

тивным материалом. Было проведено исследование высшего бориды вольфрама в качестве активного материала катализаторов в процессах окисления угарного газа, получения водорода, улавливания  $\text{CO}_2$  и др.[2]. Затем данный порошок был использован для получения композитного катализатора  $\text{WB}_5\text{-x/TiO}_2$  для фотокаталитического получения водорода и водного раствора этанола, который показал увеличенный выход водорода до 20 раз по сравнению с чистым  $\text{TiO}_2$ [3].

Помимо высшего бориды вольфрама интерес с точки зрения промышленных катализаторов основан на исследованиях металлических и биметаллических наночастиц. С помощью методов квантовой химии исследовалось влияние состава, типа структуры и локального атомного окружения в биметаллических наночастицах  $\text{CuAu}$ ,  $\text{PtPd}$ ,  $\text{AuPd}$ ,  $\text{IrPd}$  различного строения на электронные свойства, распределение заряда и энергию адсорбции  $\text{CO}$  и  $\text{O}$  на их поверхности было подробно исследовано с помощью теоретических методов[4–8]. В частности, было показано на примере наночастиц ядро-оболочка  $\text{AuCu}$  и  $\text{PdAu}$ , что регулировка соотношения толщины ядра и оболочки позволяет изменять энергию адсорбции  $\text{O}$  и  $\text{CO}$  на поверхности наночастиц в соответствии с поставленными целями. При изучении синтеза наночастиц для каталитических применений были раскрыты важные аспекты роста наночастиц путем конденсации из газовой фазы[4].

*Работы по высшему бориду вольфрама выполняются при поддержке Российского научного фонда (№24-23-00125)*

## Литература

- [1] Pak A.Ya. et al. // Inorg. Chem. American Chemical Society, 2022. Vol. 61, № 18. P. 6773–6784.
- [2] Radina A.D. et al. // Sci Rep. 2024. Vol. 14, № 1. P. 12788.
- [3] Kurenkova Yu. A. et al. // Applied Surface Science. 2024. Vol. 661. P. 160095.
- [4] Chepkasov I.V. et al. // Aggregate. Vol. n/a, № n/a. P. e273.
- [5] Chepkasov I.V., Baidyshev V.S., Kvashnin A.G. // Phys. Rev. B., 2023. Vol. 108, № 20. P. 205414.
- [6] Chepkasov I.V. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys., 2023. Vol. 25, № 48. P. 33031–33037.
- [7] Chepkasov I.V., Radina A.D., Kvashnin A.G. // Nanoscale, 2024. Vol. 16, № 12. P. 5870–5892.
- [8] Chepkasov I.V. et al. // Journal of Catalysis. 2025. Vol. 447. P. 116102.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ, К-ПРОМОТИРОВАННЫХ GFC СИСТЕМ В ПРИНЦЕССЕ КОНВЕРСИИ CO<sub>2</sub> В ЦЕЛЕВЫЕ ВЫСОКОЦЕННЫЕ ПРОДУКТЫ

**Лазаренко А.С., Шешко Т.Ф., Крючкова Т.А., Чередниченко А.Г.**

*Российский Университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы,  
Москва, Россия, E-mail: 1032217062@pfur.ru*

Экологические проблемы во многом связаны с загрязнением атмосферы, вызванным добычей и переработкой нефти и газа – основных источников топлива и химического сырья. Утилизация CO<sub>2</sub> путем его конверсии в ценные продукты – одна из актуальных задач современной химической промышленности [1,2]. Одним из эффективных решений является модифицированный CO<sub>2</sub> – синтез Фишера-Тропша [3]. Важнейшим направлением является разработка катализаторов, обеспечивающих селективное получение целевых продуктов. Перовскитоподобные оксиды интересны благодаря термической устойчивости, высокой активности и стойкости к зауглероживанию, а их модификация, в частности с использованием Fe, Co и внедрением калия в состав, позволяет существенно повысить эффективность каталитического процесса [4].

Настоящее исследование посвящено изучению гидрирования смеси оксидов углерода в присутствии сложных оксидных систем со структурой перовскита  $Gd_{1-x}K_xFe_{1-y}Co_yO_3$  ( $x = 0; 0,01; 0,05; y = 0; 0,5$ ). Образцы катализаторов были получены с использованием золь-гель технологий и охарактеризованы современными физико-химическими методами: РФА, РФСА, ИК-спектроскопии. Оценка кислородной нестехиометрии проводилась путем йодометрического титрования, кислотно-основных свойств образцов – методом Гаммета. Установлено, что образцы имеют орторомбическую решетку, схожую морфологию поверхности и пористую структуру. Все исследованные образцы демонстрируют стабильность в широком диапазоне температур, сохраняя свою каталитическую активность и устойчивость к карбонизации поверхности. Фазовый состав и морфологические характеристики перовскитов остаются неизменными в процессе каталитических превращений.

Каталитические свойства перовскитных систем  $Gd_{1-x}K_xFe_{1-y}Co_yO_3$  ( $x = 0; 0,01; 0,05; y = 0; 0,5$ ) с различным соотношением калия были исследованы в контексте превращения CO<sub>2</sub> в легкие олефины по механизму реакции синтеза Фишера-Тропша. Испытания проводили в проточной режиме в диапа-



зоне температур 523-723K и соотношении реагентов  $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1/2$ . Анализ реактантов проводили хроматографически. Основными продуктами гидрирования монооксида углерода являлись углеводороды C1-C6, а гидрирования диоксида углерода являлись углеводороды C1-C4, количественное соотношение парафинов и олефинов варьировалось в зависимости от состава катализатора. Полное замещение железа на кобальт приводит увеличению скорости образования метана и диоксида углерода, а также способствует получению коротких углеводородов. Эквимольное замещение железа на кобальт (образец  $\text{GdCo}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ ) приводило к возникновению сильного синергического эффекта в отношении как селективностей, так и скоростей образования этилена и пропилена. Введение калия (0,01–0,05 %) в катализаторы оказывало положительное влияние на активность и селективность при гидрировании  $\text{CO}_2$ , способствуя увеличению выхода легких олефинов и подавлению метанообразования. Введение щелочного металла в А-позицию перовскита приводило к увеличению числа кислородных вакансий, возникновением электронных дырок и переходом Fe и Co в состояния со смешанной валентностью ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$  и  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ), что оказывало благоприятное влияние на образование легких олефинов.

Введение диоксида углерода в реакционную смесь в количестве, не превышающем стехиометрического с монооксидом углерода, вызывало рост селективности по олефинам для железосодержащих сложных оксидов. Ограниченное содержание водорода способствовало направленности процесса на образование непредельных углеводородов, преимущественно этилена и пропилена. Гидрирование смеси оксидов углерода протекала посредством двух последовательных реакций, в которых происходит восстановление  $\text{CO}_2$  до CO в реакции обратного сдвига водяного пара (RWGS), а затем гидрированием CO до углеводородов в соответствии с реакцией синтеза Фишера-Тропша (FTS), что обеспечивало дополнительное формирование целевых продуктов.

Результаты подтверждают высокую эффективность исследованных катализаторов при гидрировании биосинтез-газа в условиях дефицита водорода и их перспективность для селективного синтеза олефинов.

*Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №24-29-00341, <https://rscf.ru/project/24-29-00341>*

## Литература

- [1] Погосян, Н.М. Новые подходы к получению легких олефинов из газового сырья / Н.М. Погосян, М.Д. Погосян, О.В. Шаповалова, Л.Н. Стрекова, Л.А. Тавадян, В.С. Артюнов // НефтеГазоХимия. – 2016. – № 2. – С. 38-46.

- [2] Шахматова, А.Е. Влияние газовой отрасли на экологическую обстановку в стране / А.Е. Шахматова, Т.А. Богданова // Скиф. Вопросы студенческой науки. – 2019. – № 11 (39). – С. 60-64.
- [3] Исмагилов, З.Р. Каталитические методы переработки углекислого газа угольной генерации в полезные продукты / З.Р. Исмагилов, В.Н. Пармон // Энергетический вестник. – 2021. – № 27. – С. 49-68.
- [4] Bashan, V. Perovskite catalysts for methane combustion: applications, design, effects for reactivity and partial oxidation / V. Bashan, Y. Ust // Int. J. Energy Res. – 2019. – № 14 (43). – P. 7755-7789.

## **ОТ НАУЧНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА К РЕАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**Лефедова О.В.**

*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
г. Иваново, пр. Шереметевский, 7, 153000, Российская Федерация*

*E-mail: physchem.606@yandex.ru*

При советской системе обучения работа над научным проектом не могла считаться законченной без его внедрения. Научные концепции и лабораторные образцы, созданные в академических институтах, передавались в отраслевые институты, которые находились под контролем соответствующих министерств. Далее технология переносилась на завод, где совершенствовалась в конструкторских бюро и заводских лабораториях. Внутри цепочки «академический институт – отраслевой институт – заводская лаборатория – производство» происходил постоянный обмен научной информацией. Не стояли в стороне от этой цепочки и вузы: практически в каждом дипломе присутствовал обязательный раздел «Внедрение». Глобальный принцип отношений между разными научными учреждениями требовал обязательной передачи результата фундаментальной научной деятельности в промышленность.

В настоящее время производства достаточно часто закупают дорогостоящие импортные технологии или используют традиционные, которые уже не могут выдерживать конкуренции в связи с низкой эффективностью, трудоемкостью, высокими материальными затратами.

Прорывные технологии, обеспечивающие технологическое лидерство, возможны только на основе фундаментальных исследований – разложив задачу на фундаментальные «кирпичики», возможно, предложить новое решение, создать основы новой более экономически оправданной техноло-

гии. Однако, на ранней стадии предлагаемого решения той или иной проблемы его выгода и сочетаемость с уже имеющимися технологическими процессами не очевидны и влекут высокие риски. Индустриальное общество требует тесной связи науки с производством, ориентации на развитие технических идей. Связь науки с производством становится все более и более необходимой. В полной мере это относится и к процессам, использующим каталитические технологии, особенно в области тонкого органического синтеза.

Следует подчеркнуть, что объём мирового производства катализаторов составляет не менее 200 тыс. т/год; выпускается около 250 основных типов катализаторов. К сожалению, мощности заводов РФ не превышают 2 % от общего объема мирового выпуска катализаторов [1]. По информации Росстата, за январь - май 2024 года общее производство катализаторов в России составило 8,96 тыс. тонн и может оцениваться на уровне 21,5 тыс. тонн в год, причем, 75 % приходится на долю нанесенного палладия. Таким образом, синтез новых конкурентоспособных образцов катализаторов является своевременной и актуальной задачей.

В настоящее время появились такие невероятные варианты, когда можно провести реакцию так, чтобы процесс был безотходным. И дело не только в том, что катализатор просто ускоряет реакцию – таким было раньше представление о катализе – это возможность провести совершенно новые реакции или создать новые катализаторы, что чрезвычайно важно для перехода к промышленному внедрению. С помощью современных технологий в ряде случаев стал возможен целенаправленный синтез катализаторов с заданными свойствами [2, 3].

С другой стороны, разработка новой или модернизация имеющейся технологии получения продуктов тонкого органического синтеза возможна только при тщательной научной проработке. По мнению А. Пуанкаре, «Ученый должен организовать факты – наука складывается из фактов как дом из кирпичей. Но одно готовое накопление фактов не составляет еще науки, так же как куча камней еще не составляет дома».

При выполнении эксперимента следует руководствоваться следующими принципами:

1. Воспроизводимость. Необходимо несколько раз повторить эксперимент на разном оборудовании.
2. Точность. Получение идентичных результатов в рамках одного и того же эксперимента или серии. Полученные результаты не должны выходить за пределы погрешности выбранной методики.
3. Масштабируемость. Результат, независимо от массы образца должен быть неизменным.

Говорить о положительном результате эксперимента можно только в том случае, если получаются воспроизводимые, масштабируемые и точные результаты, соответствующие следующим требованиям: процесс должен обеспечивать высокие степени конверсии исходных веществ и селективность по отношению к целевому продукту, приемлемые расходные нормы по катализатору, возможность привязки процесса к уже имеющимся схемам производств.

Группой гетерогенного катализа кафедры физической и коллоидной химии на примере синтеза ряда органических соединений в условиях жидкофазной гидрогенизации показано, что при разумном сочетании идей, данных эксперимента, связей с производством возможна разработка документации и обоснование технологических схем, легко адаптируемых к производствам продукции тонкого органического синтеза [4].

### **Литература**

- [1] С.В. Зорина // Тенденции развития российского рынка катализаторов. Сибирская нефть. 2015. т.4. № 120. С.38-43.
- [2] «Лучшие катализаторы для органического катализа», ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского, Матер. школа-конф. Москва. 12-14 апреля 2023. С.3-5.
- [3] «Наука. Бизнес. Технологии». Матер. научно-практ. конф. ИФХЭ РАН Москва, 14-16 ноября 2023. С.5-7.
- [4] Theory and practice of liquid-phase hydrogenation of substituted nitrobenzenes processes. // Ed. by Koifman O.I. M.: KRASAND. 2016. 528 p. (in Russian).

## **ПОЛУЧЕНИЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ 2НАБ, БТ И ТГБ НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕ**

**Лефедова О.В., Немцева М.П.**

*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
г. Иваново, пр. Шереметевский, 7, 153000, Российская Федерация*

*E-mail: physchem.606@yandex.ru*

Производные 2-фенил-2Н-бензотриазола обладают физико-химическими свойствами, обуславливающими широкие возможности их практического применения. Имеются данные об их использовании в области медицины для лечения мышечной дистрофии, для определения прочности связы-

вания лекарственных веществ с белками и пр. [1]. Наиболее широкое применение они находят как фотостабилизаторы полимеров [2].

Исходными соединениями для синтеза 2-фенил-2*H*-бензотриазола, (далее БП), являются *орто*-замещенные азобензолы, содержащие нитро- или аминогруппу. В первом случае проводится восстановительная, а во втором – окислительная циклизация. Скорости этих процессов зависят от выбора условий проведения реакции. В качестве исходного соединения при синтезе БП в условиях гидрогенизации выбран 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензол (2НАБ), стадийность превращений которого нами подробно обсуждалась в работе [3].

Ранее показано [4], что продукт дальнейшего гидрирования БТ – ТГБ – также обладает фотостабилизирующими свойствами, хотя и уступает БП по эффективности действия на 20 %. Смесь БТ с ТГБ в мольном соотношении 3 : 2 превосходит фотостабилизирующую активность индивидуально БТ на 30 %. В связи с этим целесообразно при гидрогенизации 2НАБ получать уже смесь БТ : ТГБ указанного состава.

Анализ всего массива полученных экспериментальных данных при различных значениях варьирования температуры, давлений водорода, соотношений количеств «катализатор : 2НАБ (БТ или ТГБ)» на скелетном никеле в водном растворе с добавлением алифатического спирта, кислоты или основания были определены оптимальные условия получения БП из 2НАБ, ТГБ из 2НАБ, смеси БП : ТГБ в соотношении 3 : 2 из 2НАБ и ТГБ из БП. Выхода соответствующих продуктов составили: БП из 2НАБ – 99 %, ТГБ из 2НАБ – 75 %, смесь БП : ТГБ в соотношении 3 : 2 из 2НАБ – 80 %, ТГБ из БП – 97 %.

К наиболее значимым параметрам, влияющим на выход БП и ТГБ при гидрогенизации 2НАБ следует отнести: диапазон температур 353÷363 К, давлений водорода – 1÷1.35 МПа, соотношение «катализатор:2НАБ» – «1.25÷3.2:10», растворитель – 1М водный раствор NaOH с дополнительным количеством гидроксида натрия для перевода исходного соединения в его натриевую соль.

Какой вариант получения фотостабилизатора БП или композиции БП: ТГБ в соотношении 3:2 из 2НАБ является экономически оправданным без привязки к реальному технологическому процессу оценить сложно. Не исключено, что имеет перспективы и двух стадийный процесс получения БП из 2НАБ, ТГБ из БП, а затем механическое смешение БП с ТГБ в соотношении 3 : 2 с целью получения фотостабилизирующей композиции оптимального состава.



## Литература

- [1] *Ueda S., Su M., Buchwald S.L.* // Highly N<sub>2</sub>-Selective Palladium-Catalyzed Arylation of 1,2,3-Triazoles. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. Vol. 50. P. 8944-8947.
- [2] *Ренби Б., Рабек Я.* Светодеструкция, фотоокисление и светостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978. С.431.
- [3] Theory and practice of liquid-phase hydrogenation of substituted nitrobenzenes processes. // Ed. by Koifman O.I. M.: KRASAND. 2016. 528 p. (in Russian).
- [4] *Lefedova O.V., Nemtseva M.P.* // 2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)benzotriazole and Its Hydrogenation Products in Polystyrene Stabilization. *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. Vol. 85. No. 7. P. 1128-1132.

## ВЛИЯНИЕ МНОГОСТАДИЙНОЙ КАРБОНИЗАЦИИ ФУРФУРОЛОВОГО УГЛЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА

**Леонова М.К.<sup>1,2</sup>, Петухова Г.А.<sup>2</sup>, Кузнецова Е.С.<sup>2</sup>, Фролов Г.А.<sup>1</sup>,  
Киселев В.Г.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский технологический университет  
«МИСИС», 119049, Москва, Россия  
E-mail: leonovamasha19@gmail.com, georgifroloff@yandex.ru*

<sup>2</sup>*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
РАН, 119071, г. Москва, Ленинский проспект д. 31, корп. 4  
E-mail: leonovamasha19@gmail.com, petukhova\_galina@mail.ru,  
eskuznetsova8@yandex.ru*

<sup>3</sup>*Военная академия радиационной, химической и биологической защиты  
имени Маршала Советского Союза С. К. Тимошенко, 156013 Ко-  
строма, Россия*

Активные угли можно разделить на синтетические и природные (полученные из древесины, ореховой скорлупы и т.д.). При этом у древесных и косточковых активных углей есть ряд недостатков и ограничений, связанных со сложностью и, в некоторых случаях, невозможностью задавать объекту исследования нужные параметры. Поэтому в данной работе было проведено исследование синтетических образцов углей, а именно фурфуроловых, чьим большим преимуществом (в сравнении с древесными, ореховыми и косточковыми углями) являются следующие факторы: формирова-

ние микропористой структуры происходит уже на начальных стадиях карбонизации и процесс регулировки элементного состава заметно упрощен.

Для получения образцов активных углей была использована исходная композиция: фурфурол 91.1 %, серная кислота 7.1 % и смола 1.8 %. После отверждения, сушки и измельчения до размера зерен от 1 до 3 мм, она была подвергнута многостадийной карбонизации в специальной печи под воздействием паров воды.

Далее был исследован процесс карбонизации, протекающий в несколько стадий:

- 1 – доведение до температуры 350°C в течение 25 минут
- 2 – нагрев в течение 30 минут при температуре 350°C
- 3 – доведение до 450°C в течение 12 минут
- 4 – выдерживание 30 минут при температуре 450°C
- 5 – в течение 36 минут доведение до 750°C
- 6 – выдерживание 30 минут при температуре 750°C
- 7 – за 12 минут доведение до 850°C
- 9 – 80 минут нагрев при температуре 850°C

В результате исследования влияния стадийной карбонизации на атомный состав было установлено следующее:

Как и ожидалось, атомный процент углерода увеличивается с повышением температуры карбонизации с 78,46 % до примерно 98 %. При этом резкий скачок изменения содержания происходит уже на третьем этапе карбонизации, повышаясь с 81 % до 96 %. При этом в процессе карбонизации происходит резкое уменьшение содержания серы и кислорода:

- Процент кислорода уменьшается с повышением температуры с 20,81 % примерно до 2 % к окончанию процесса карбонизации. Резкий спад наблюдается уже на третьей стадии с 18,83 % до 4 %.
- Атомное содержание серы претерпевает плавный спад, начиная с 0,67 % до минимального значения (около 0,02 %). Содержание кремния, алюминия и железа в процессе карбонизации практически не изменяется.

Таким образом в процессе оптимизированного режима карбонизации происходит эффективное обуглероживания продукта и начинается формирование пористой структуры угля.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание «Физико-химические основы создания новых перспективных материалов» 125012200626-9)*

# СПЕКАНИЕ, РЕДИСПЕРГИРОВАНИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СУБ- НАНОЧАСТИЦ ПЛАТИНЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СРЕДЫ: ИЗВЕСТНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ПАРАДОКСАЛЬНЫЕ ЭФФЕКТЫ

Лисицын А.С.

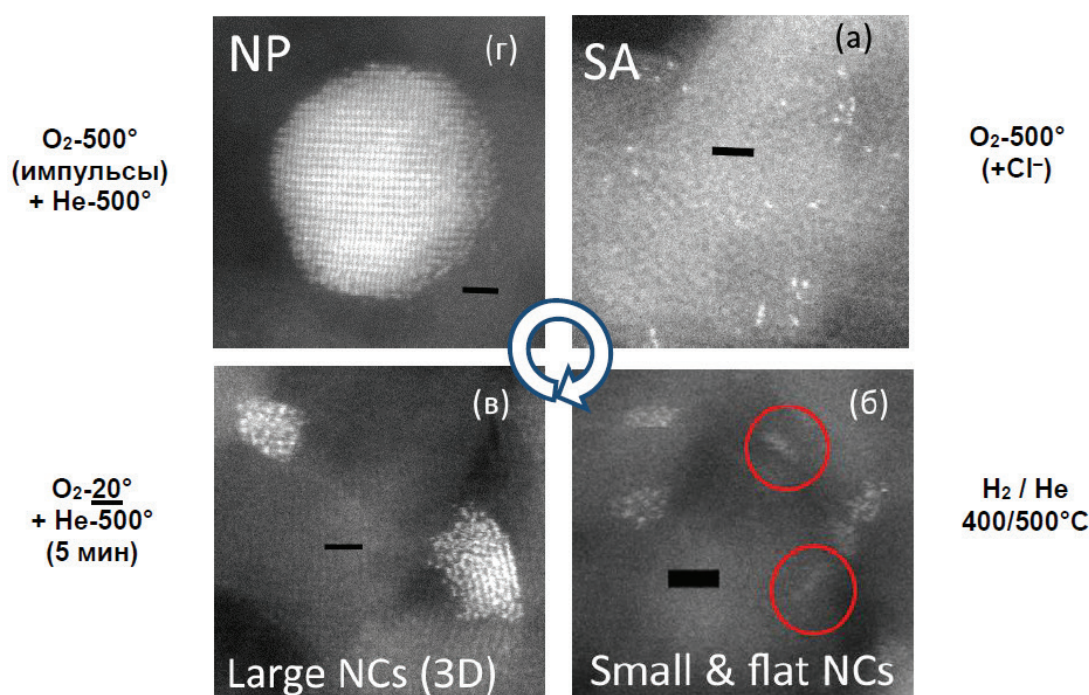
*Институт катализа Сибирского отделения РАН, Россия, г. Новоси-  
бирск. E-mail: liss@catalysis.ru*

Металлические частицы, которые состоят всего лишь из нескольких атомов или десятков атомов (так называемые «кластеры»), вызывают большой интерес, поскольку могут кардинально отличаться по свойствам от обычных наночастиц. Вместе с тем, малый размер кластеров ( $\leq 1$  нм) серьезно осложняет их исследование, и основную информацию пока приходится получать расчетным путем и на дорогостоящем оборудовании. В этом докладе мы представляем результаты наших работ, которые подтверждают уникальность нанокластеров и, в то же время, показывают возможность проследить за их изменениями при тех или иных обработках с помощью относительно простых и общедоступных методов.

Большинство экспериментов проведено с ультрадисперсной системой Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, поскольку она служит основой для наиболее важных промышленных катализаторов и ранее являлась объектом многочисленных фундаментальных исследований. Исходные образцы готовились по обычной схеме, которая включала прокалку адсорбированного предшественника (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) и последующее восстановление (H<sub>2</sub>, 400 °C). Это позволяло получать на поверхности  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> плоские кластеры из 20-50 атомов платины, которые вновь распадались на одноядерные частицы (single atoms) при термолизе в токе O<sub>2</sub> (Рис. 1а и 1б). Это согласуется с известными данными для катализаторов Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которые проявляют устойчивость к жестким условиям нафта-риформинга и легко регенерируются под действием O<sub>2</sub> и хлорсодержащих добавок.

Неожиданно обнаружилось, что кислород может играть двоякую роль и провоцирует укрупнение нанесенных частиц, если вслед за окислительной обработкой проводить термолиз в инертной среде (He, Ar, N<sub>2</sub>). При этом процесс можно направить на формирование или крупных кластеров (Рис. 1в) или наночастиц (Рис. 1г). Отрицательные последствия имело даже мягкое окисление; более того, чем ниже температура обработки в O<sub>2</sub>, тем

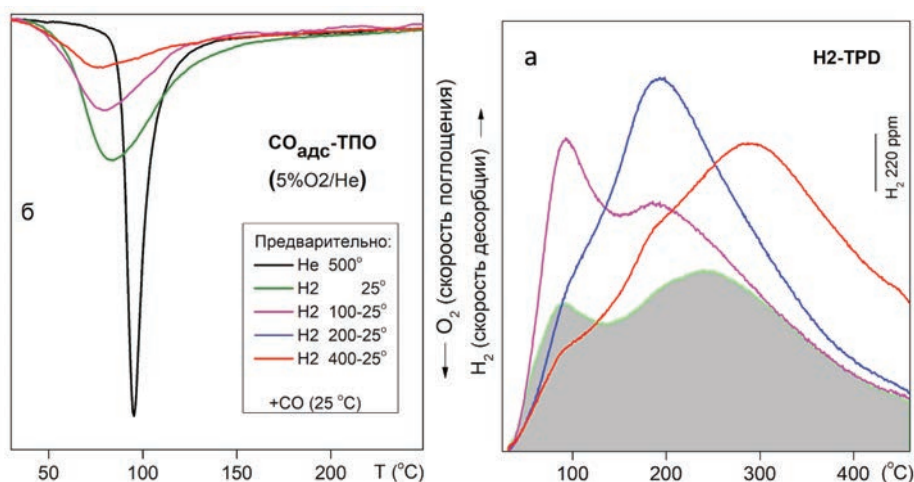
сильнее падала общая дисперсность платины ( $D_{Pt}$ ) при последующем термолизе в инертном газе. Еще более странной выглядела кинетика спекания. После нагрева в гелии частично окисленных образцов, значение  $D_{Pt}$  могло снижаться на 30-50 %, однако процесс заканчивался за несколько минут и мог быть продолжен только после повторного восстановления. Другими словами, степень спекания зависела от числа циклических обработок  $[O_2 - He - H_2] \times n$ , но не длительности отдельного цикла.



**Рис. 1.** HAADF-STEM снимки образца 0.5 %Pt/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ -Cl, иллюстрирующие изменения в состоянии нанесенного компонента при термообработке в различных условиях

Исследования с помощью хемосорбционных методов, ТПВ и ТПО позволили дать простое объяснение этим эффектам и показали ключевую роль мооядерных частиц  $Pt_1O_xCl_y$  [1]. Кислород позволяет генерировать такие частицы, обеспечивая массоперенос между кластерами и укрупнение последних, но процесс оказывается кратковременным из-за способности  $\gamma$ - $Al_2O_3$  к иммобилизации  $Pt_1O_xCl_y$ . Глубокое окисление кластеров (термолиз в  $O_2$  вместо He) уничтожает их энергетическую неоднородность, и переход  $Pt_1O_xCl_y$  на носитель превалирует над рекомбинацией с кластерами. Это подтверждает общее мнение, что диспергирование и Оствальдовский рост контролируются одними и теми же факторами (“two sides of the same coin”), и результат зависит от соотношения скоростей отдельных стадий.

Подробное исследование образцов, которые проходили обработку только в восстановительной и нейтральной средах (как на Рис. 1б), показало, что при температурах  $T_{\text{H}_2, \text{He}} \leq 500^\circ\text{C}$  число атомов, составляющих кластер, не изменяется, но кластеры претерпевают плавные структурные перестройки, в зависимости от среды и температуры, что проявлялось в монотонном изменении концентрации, прочности связи и реакционной способности адсорбированных частиц [2-4] (примеры на Рис. 2). Это соответствует современным представлениям, что водород конкурирует с носителем за атомы металла и переводит кластер в трехмерную конфигурацию, которая обеспечивает повышенное покрытие адсорбатом. Вместе с тем, наши результаты свидетельствуют о значительно более сложном характере процессов в системе  $\text{H}_2\text{-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и синергетическом взаимодействии всех компонентов. Следствием этого является возможность изменений как в ансамбле кластеров, так и в близлежащем слое носителя, с образованием анионных вакансий и появлением множества метастабильных состояний с характерными свойствами.



**Рис. 2.** Профили  $\text{H}_2$ -ТПД и  $\text{O}_2$ -ТПО для образца 0.5 %Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  после обработки в токе  $\text{H}_2$  при различной температуре (а) и адсорбции CO (б)

Отметим, что все изменения под действием водорода нивелировались простым дегазированием образцов при  $T_{\text{He/Ar}} 500^\circ\text{C}$ , еще легче – при добавке паров воды. Последствия  $\text{O}_2\text{-He}$  обработок (Рис. 1в и 1г) легко устранялись обработкой образцов HCl и прокалкой ( $T_{\text{O}_2} 500^\circ\text{C}$ , 15-30 мин); в этих условиях даже крупные частицы Pt распадались на отдельные ионы (как на Рис. 1а), которые давали затем исходные кластеры (Рис. 1б). Это позволяло проводить несколько серий экспериментов с одним и тем же образцом, получая воспроизводимые результаты независимо от последовательности обработок.



*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках проекта FWUR-2024-0034.*

### **Литература**

- [1] *Lisitsyn A.S., Gerasimov E.Y., Kuznetsova N.I.* An unexpected case of instability of metal nanoclusters. *Journal of Catalysis*. 2024. Vol. 436. Article #115618.
- [2] *Yakovina O.A., Lisitsyn A.S.* Probing the H<sub>2</sub>-induced restructuring of Pt nanoclusters by H<sub>2</sub>-TPD. // *Langmuir*. 2016. Vol. 32. P. 12013–12021.
- [3] *Lisitsyn A.S., Yakovina O.A.* On the origin of high-temperature phenomena in Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2018. Vol. 20. P. 2339–2350.
- [4] *Lisitsyn A.S., Kadtsyna A.S.* Strong response of Pt clusters to the environment and conditions, formation of metastable states, and simple methods to trace the reversible changes. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2021, Vol. 23, P. 22718-22732.

## **КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПИРОЛИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ КОФЕ В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ**

**Луговой Ю.В., Павлов А.С., Чалов К.В., Косивцов Ю.Ю., Сульман М.Г.**

*Тверской государственный технический университет, Россия, Тверь*

*E-mail: science@science.tver.ru*

Экологические проблемы, связанные с использованием ископаемых видов топлива, а также сокращение запасов нефтяных продуктов создают повышенный интерес к альтернативным источникам энергии [1]. Отходы производства и потребления кофе являются возобновляемым ресурсом и могут быть использованы для получения CO<sub>2</sub> – нейтральных газообразных и жидких топлив, углеродных сорбентов или наполнителей, а также тепловой и электрической энергии [2].

Одним из наиболее эффективных методов термической обработки отходов растительной биомассы является медленный пиролиз, позволяющий проводить процесс в замкнутом цикле с высоким уровнем автоматизации, а также позволяет управлять выходом целевых продуктов с заданными эксплуатационными свойствами [3]. Состав, свойства и количество получаемых целевых продуктов зависят от характеристик исходного сырья, типа реактора, условий проведения процесса, а также наличия и вида катализатора, что представляет значительный научный интерес.

Для экспериментов были отобраны образцы промышленных отходов переработки кофе завода «Poetti» (Тверская область) с размерами фракции от 0,045 мм до 3мм. Были определены исходная влажность (ГОСТ Р 54186-2010) и зольность отходов кофе, которые принимали значения 6 % и 6,2 % соответственно. Низшая удельная теплота сгорания кофейных отходов была определена с помощью бомбового адиабатического калориметра АБК-1 (ГОСТ 147-2013) и принимала значение 18,96 кДж/г.

На следующем этапе работы были проведено исследование процесса термодеструкции отходов кофе с помощью термогравиметрического анализатора NETZSCH TG 209 F1 в диапазоне температур 50-600°C в среде аргона (см рисунок 1). Согласно данным рисунка 1 процесс термической деструкции отходов кофе включает в себя четыре выраженных этапа потери массы, связанных с испарением влаги и разрушением основных макросоставляющих растительной биомассы – гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина.

На следующем этапе работ было проведено исследование некаталитического медленного пиролиза кофейных отходов в интервале температур 450-600°C с использованием лабораторной установки пиролиза, представленной в статье [4].

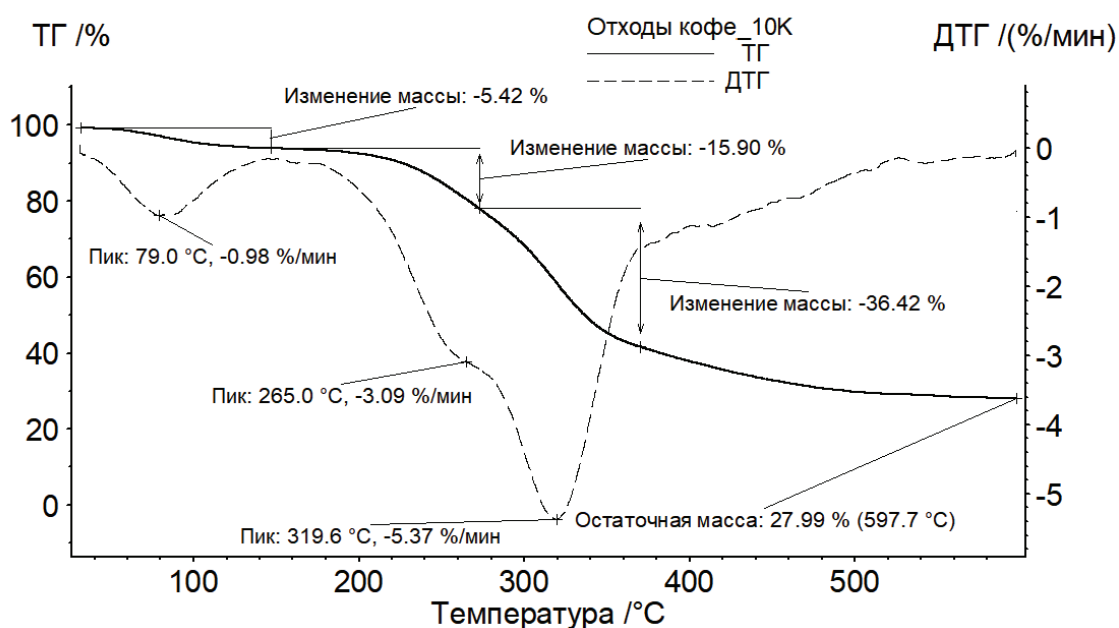
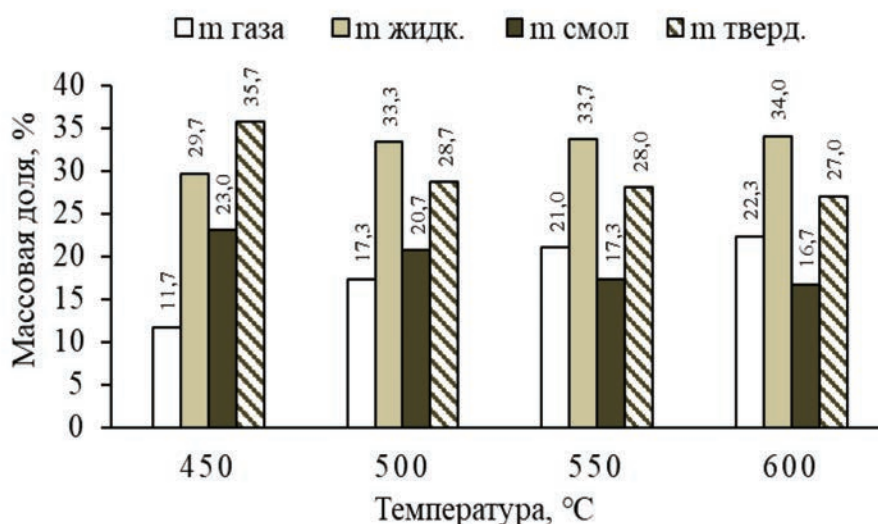


Рис. 1. – Результаты термогравиметрического анализа промышленных отходов кофе

Данные по массовому распределению продуктов пиролиза отходов кофе в зависимости от температуры процесса представлены на рисунке 2. Согласно данным рисунка 2, оптимальной температурой процесса является

температура 550 °С. При данной температуре процесса проводились исследования влияния катализаторов на процесс медленного пиролиза промышленных отходов кофе.



**Рис. 2.** – Зависимость массового выхода продуктов пиролиза отходов кофе от температуры процесса

Для повышения эффективности проведения процесса, выхода и качества получаемых газообразных и жидких продуктов медленного пиролиза были исследованы следующие катализаторы: MgO, CaO, BaO, CeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Все исследуемые оксиды металлов оказывали влияние на перераспределение массовых долей газообразных и жидких продуктов медленного пиролиза отходов кофе. Так в случае использования в качестве катализатора CaO, а еще в большей степени MgO, наблюдалось увеличение выхода газообразных продуктов за счет термического разложения жидкой фракции пиролиза. Напротив, в случае использования BaO наблюдалось незначительное увеличение массы жидких продуктов по сравнению с некаталитическим процессом.

В присутствии SnO<sub>2</sub>, ZnO наблюдалось снижение массы газообразных продуктов пиролиза и увеличение выхода жидких продуктов, в то время как в присутствии CeO<sub>2</sub> наблюдалась обратная закономерность.

По степени влияния на увеличение массовой доли газообразных продуктов пиролиза промышленных отходов кофе оксиды ванадия можно расположить в следующий ряд: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> > V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В присутствии всех исследованных оксидов металлов наблюдалось увеличение концентрации углеводородов  $C_1$ - $C_4$  в составе пиролизного газа. Все исследуемые оксиды приводили к увеличению низшей объемной теплоты сгорания пиролизного газа и по степени влияния на этот параметр данные оксиды можно расположить в следующий ряд:  $CaO > BaO > MgO > CeO_2 > SnO_2 > ZnO > V_2O_5 > V_2O_4 > V_2O_3 >$  некаталитический процесс.

В присутствии данных оксидов процесс образования пиролизного газа начинался при более низкой температуре.

Следует также отметить, что данные оксиды ускоряли процессы деоксигенирования и термодеструкции смол, содержащихся в летучих продуктах пиролиза отходов кофе.

### Литература

- [1] *O. Azeta, A.O. Ayeni, O. Agboola et al.* A review on the sustainable energy generation from the pyrolysis of coconut biomass, *Scientific African* 13 (2021) e00909
- [2] *Ali, I., Bahaitham, H., & Naebulharam, R.* A comprehensive kinetics study of coconut shell waste pyrolysis. *Bioresource Technology*, 2017. V 235, 1–11.
- [3] *Su, G., Ong, H. C., Mofijur, M., Mahlia, T.M.I., & Ok, Y.S.* (2022). Pyrolysis of waste oils for the production of biofuels: A critical review. *Journal of hazardous materials*, 424, Art. 127396.
- [4] *Павлов А.С., Луговой Ю.В., Чалов К.В., и др.* Влияние цеолита HZSM-5 на процесс медленного пиролиза отходов кофе. *Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия*. 2024. № 2 (56). С. 7-16.

## ПРИМЕНЕНИЕ КАРБИДА ВАНАДИЯ, СИНТЕЗИРОВАННОГО МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ, В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА АЭРОБНОГО ОКИСЛЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА

**Лукашов М.О., Есева Е.А., Акопян А.В.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Россия, Москва, E-mail: lutak77@yandex.ru*

Важным и актуальным направлением исследований является каталитическая переработка биомассы в качестве сырья для тонкого химического синтеза или замены ископаемого топлива. Одним из основных компонентов биомассы является лигнин, представляющий из себя полимер фенольной природы и состоящий из мономеров гваяцилпропанового, синрингил-

пропанового и парагидроксипропанового типа [1]. В процессе переработки биомассы на целлюлозно-бумажном комбинате первичные продукты получают из углеводной фракции, лигниновая же часть в основном рассматривается как малоценный побочный продукт, который может служить дешевым сырьем для производства ароматических углеводородов [2]. В литературе представлено большое количество работ по исследованию различных способов деполимеризации лигнина, одним из которых является окислительная деполимеризация. В данном процессе происходит расщепление боковых цепей в структуре лигнина с образованием фенольных соединений, либо расщепление ароматических колец, образуя алифатические карбоновые кислоты [3]. Поскольку характеристика лигнина и продуктов его окисления – крайне сложная задача, начальным этапом исследований является рассмотрение каталитических систем для окисления модельных соединений лигнина, в частности ароматических спиртов.

Одно из наиболее простых замещенных фенольных соединений лигнина представляет собой ванилиновый спирт. Исследование процесса его окисления не только необходимо для оптимизации условий окислительной деполимеризации лигнина, но и актуально для производства ванилина, востребованного в пищевой и парфюмерной промышленности [4]. Другим модельным соединением может служить доступный и дешевый бензиловый спирт, окисление которого также широко рассматривается в литературе [5].

В качестве катализаторов окисления ароматических спиртов широко изучены многие катализаторы на основе благородных металлов, которые обладают высокой каталитической активностью и селективностью, но экономически нецелесообразны и, таким образом, сводят к минимуму потенциальное использование в больших масштабах [6]. Ещё одним широко изученным классом катализаторов окисления являются оксиды переходных металлов. Стандартные катализаторы для производства ароматических альдегидов основаны на оксидах церия, кобальта, марганца и вольфрама [7].

В настоящей работе в качестве катализаторов аэробного окисления ванилинового и бензилового спиртов предлагается новый тип катализаторов, представляющих собой карбиды переходных металлов. При этом смешанновалентное состояние металлов способствует интенсификации процесса окисления кислородом воздуха благодаря эффективному переносу электронов. Кроме того известно, к примеру, что на поверхности карбида вольфрама на воздухе происходит окисление вольфрама до оксидов [8]. Принимая во внимание этот факт, можно предположить, что карбиды переходных металлов потенциально могут катализировать реакции аэробного окисления. Однако чистые карбиды металлов синтезируются при высоких температурах и с использованием трудоемкой процедуры, что негативно сказывается на стоимости таких катализаторов.



Известны различные методы получения карбидов переходных металлов: пиролиз металлокомплексов [9], карботермальное восстановление водородом [10] и сонохимический синтез [11], но для получения катализаторов в виде наноструктурированных карбидов с узким распределением частиц по размерам использование данных методов затруднительно.

Решением данной проблемы является разработка дешевого и быстрого метода микроволнового синтеза карбидов из смеси оксида металла и углерода. Микроволновый метод позволяет получить карбидные катализаторы с применением недорогого оборудования за чрезвычайно короткое время синтеза (менее 15 мин) и использовать их в реакциях гетерогенного катализа. Микроволновый метод синтеза обеспечивает равномерный нагрев всего объема реагентов, что значительно сокращает время обработки и позволяет получать наноразмерные карбидные материалы.

В данной работе был исследован карбид ванадия, синтезированный микроволновым методом (рис. 1), в качестве катализатора аэробного окисления ванилинового и бензилового спиртов как модельных субстратов лигнина. Карбид ванадия был проанализирован перечнем физико-химических анализов: РФА, методами низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, ТГА, РФЭС, Рамановской спектроскопии, ПЭМ, ТПД и ТПВ. Проведена оценка активности полученного катализатора в реакции аэробного окисления модельных соединений, изучены параметры проведения процесса в зависимости от температуры, продолжительности окисления, соотношения реагирующих веществ. Предложен механизм реакции окисления в зависимости от природы субстрата.



Рис. 1. Схема синтеза карбида ванадия

## Литература

- [1] Lange H., Crestini C. // Transition Metal Chemistry. 2022. V. 47. P. 189–211
- [2] Jiang Y.-Y., Yan L., Yu H.-Z., Zhang Q., Fu Y. // ACS Catal. 2016. V. 6. № 7. P. 4399–4410

- [3] Schutyser W., Renders T., Van den Bosch S., Koelewijn S.-F., Beckham G.T., Sels B.F. // *Chem. Soc. Rev.* 2018. V. 47. P. 852
- [4] Priefert H., Rabenhorst J., Steinbüchel A. // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2001. V. 56. P. 296–314.
- [5] Lei Z., Dan Y., Zhen W., Li-Juan C., Zhi-Hao J., Jun-Jie W., Jiu-Zhong Y., Zhen-Yu T. // *Combustion and Flame.* 2019. V. 207. P. 10-19
- [6] Wu X., Guo S., Zhang J. // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. P. 6318–6321
- [7] Defilippi C., Rodríguez-Padro'n D., Luque R., Winchester L., Giordano C. // *J. Clean. Prod.* 2022. V. 347. P. 131279
- [8] Akopyan A.V., Mnatsakanyan R.A., Eseva E.A., Davtyan D.A., Polikarpova P.D., Lukashov M.O., Levin I.S., Cherednichenko K.A., Anisimov A.V., Terzyan A.M., Agoyan A.M., Karakhanov E. A. // *ACS Omega.* 2022. V. 7. № 14. P. 11788-11798
- [9] Chouzier S., Afanasiev P., Vrinat M., Cseri T., Roy-Auberger M. // *J. Solid State Chem.* 2006. V. 179. № 11. P. 3314-3323
- [10] Liang C.H., Ying P.L., Li C. // *Chem. Mater.* 2002. V. 14. № 7. P. 3148-3151
- [11] Dantsin G., Suslick S.K. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. № 21. P. 5214-5215

## **СИНТЕЗ ЦЕОЛИТА FER СОЛЬВОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ ДЛЯ РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ CO<sub>2</sub> С ПОЛУЧЕНИЕМ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА**

**Макова А.С., Баткин А.М., Кустов А.Л., Кустов Л.М.**

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Россия, Москва. E-mail: amakova1997@gmail.com*

Диметиловый эфир (ДМЭ) уже несколько десятилетий является надежным альтернативным топливом для дизельных двигателей, а в последнее время ему уделяется все больше внимания как промежуточному продукту для производства олефинов. Помимо классического процесса получения ДМЭ путем дегидратации метанола, были предложены новые перспективные маршруты прямого газофазного получения, при использовании смеси синтез-газа или через гидрирование диоксида углерода. При этом, реакция гидрирования CO<sub>2</sub> положительно влияет на окружающую среду за счет сокращения выбросов данного газа.

Для получения ДМЭ путем гидрирования CO<sub>2</sub> применяются различные цеолитные катализаторы. Однако применение цеолита со структурой ферриерит (FER) в данной реакции вызывает наибольший интерес благодаря его двумерной системе 10-членных (5,4 × 4,2 Å) и 8-членных (4,8 × 3,5 Å) каналов. Цеолит с данной структурой демонстрирует высокую селектив-

ность образования ДМЭ и устойчивость к образованию кокса по сравнению с другими цеолитами.

В данной работе цеолит со структурой FER был получен методом сольвотермального синтеза. Предлагаемый способ позволяет сократить время синтеза (в сравнении с классическим гидротермальным методом) и получить иную морфологию кристаллов цеолита (для гидротермального метода характерна пластиноподобная форма кристаллов цеолита FER; для сольвотермального метода, описываемого в данной работе – «палочкообразная»). В качестве источника кремния в данной работе использовался тетраэтилортосиликат (TEOS), а в качестве структурообразующего соединения – смесь пиридина и н-бутиламина, источниками алюминия выступали различные реагенты (см. таблицу 1). Молярный состав исходного геля был следующим:  $1.5\text{SiO}_2$ :  $0.1\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $8.0\text{H}_2\text{O}$ :  $2.0\text{HF}$ :  $4.0\text{n-BuNH}_2$ :  $16\text{Pyr}$ . Обозначения образцов и условия синтеза представлены в таблице 1.

Все синтезированные цеолиты, согласно данным РФА, обладают высокой кристалличностью и не содержат примесных фаз. Однако на снимках СЭМ некоторых образцов были обнаружены мелкие частицы, которые могут представлять собой или мелкие зародыши цеолита, или непрореагировавшие исходные реагенты (источники кремния/алюминия). По среднему размеру кристаллов цеолита FER полученные образцы можно расположить в следующий ряд: FER-4 > FER-1 > FER-5 > FER-3 > FER-2.

**Таблица 1.** Обозначения, условия синтеза и некоторые текстурные характеристики полученных образцов FER

	Обозначение образца	Источник алюминия	Условия кристаллизации	Текстурные характеристики		
				$S_{\text{БЭТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\mu}$ , см <sup>3</sup> /г
1	FER-1	$\text{Al}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$	4 дня, 190 °С	361	0.150	0.102
2	FER-2	$\text{Al}_2\text{O}_3$		358	0.197	0.128
3	FER-3	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$		368	0.160	0.137
4	FER-4	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$		391	0.177	0.141
5	FER-5	$\text{AlO}(\text{OH})$		343	0.153	0.125

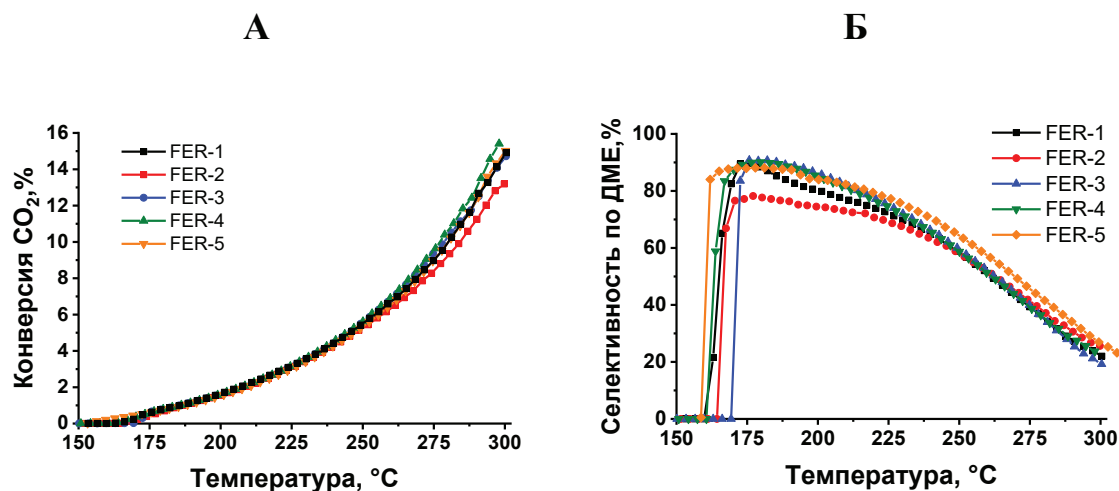
Исследование образцов методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота показало, что все цеолиты обладают развитой удельной поверхностью ( $S_{\text{БЭТ}} = 343\text{--}391$  м<sup>2</sup>/г), имеют объем пор  $V_{\Sigma} = 0.150\text{--}0.197$  см<sup>3</sup>/г, в том числе объем микропор  $V_{\mu} = 0.102\text{--}0.141$  см<sup>3</sup>/г (см. таблицу 1).

Каталитические испытания полученных образцов в реакции гидрирования  $\text{CO}_2$  проводили в реакторе проточного типа в диапазоне температур 150–300 °С, давлении 50 атм, мольном отношении  $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3:1$ . Для реакции использовался гибридный катализатор, состоящий из  $\text{Cu-Zn-SiO}_2$  и по-

лученного цеолита FER. Массовое соотношение Cu-Zn-SiO<sub>2</sub>: FER = 1:1, суммарная масса загруженного катализатора = 300 мг, тип загрузки – послойная.

В ходе каталитических исследований было изучено влияние температуры на конверсию CO<sub>2</sub>, определена селективность по ДМЭ, метанолу и СО для различных композиций катализаторов.

На Рис.1 представлены зависимости конверсии CO<sub>2</sub> (А) и селективности образования ДМЭ (Б) от температуры реакции для гибридных катализаторов Cu-Zn-SiO<sub>2</sub>/FER. Конверсия CO<sub>2</sub> для всех образцов составила 12-16 %, однако селективность образования ДМЭ у образца на основе цеолита FER-2 значительно меньше, чем у других образцов (75 % против 85-90 %). Такое различие в селективности по ДМЭ может быть связано с кислотностью образцов, а именно с меньшим количеством Бренстедовских кислотных центров.



**Рис. 1.** А – Зависимость конверсии CO<sub>2</sub> от температуры реакции для различных гибридных катализаторов; Б – Зависимость селективности образования ДМЭ от температуры реакции для различных гибридных катализаторов

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-30007).*

# СУЛЬФИРОВАННЫЙ СВЕРХСШИТЫЙ ПОЛИСТИРОЛ ДЛЯ СИНТЕЗА ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Манаенков О.В., Гаврилова Е.П., Кислица О.В., Матвеева В.Г.,  
Сульман М.Г.

ФГБОУВО «Тверской государственный технический университет»,  
Россия, Тверь, E-mail: ovman@yandex.ru.

Левулиновая кислота (ЛК) является одним из самых ценных «платформенных» соединений, получаемых из биомассы [1, 2]. ЛК является предшественником большого количества необходимых для химической промышленности реагентов и широко используется в производстве смазочных материалов, топливных присадок, растворителей [3], хиральных реагентов, смол, фармацевтических препаратов, биологически активных веществ [4]. В упрощённом виде процесс образования ЛК из фруктозы представлен на рисунке 1. Минеральные кислоты являются очень эффективными катализаторами данных реакций. С введением все более жестких экологических стандартов их использование становится менее привлекательным, и альтернативой им могут стать твёрдые кислоты. С этой точки зрения интерес представляет использование в качестве кислотного катализатора сульфированного сверхсшитого полистирола (СПС).

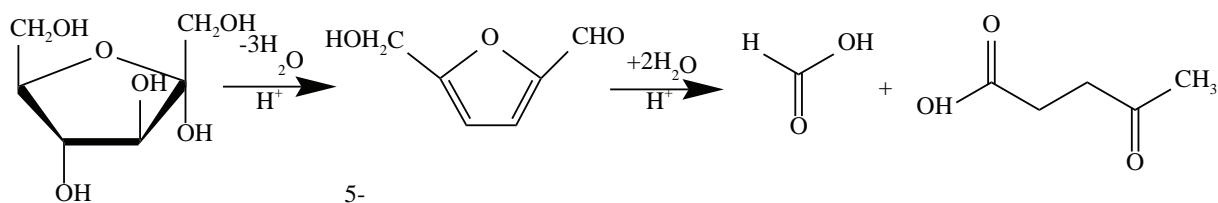


Рис. 1. Конверсия фруктозы в левулиновую кислоту

СПС завоевал большую популярность на коммерческом рынке. Благодаря возможности функционализации область применения СПС значительно расширяется. К настоящему времени накоплен обширный опыт использования СПС для синтеза гетерогенных каталитических систем различного назначения [5].

В данном исследовании предложена методика сульфирования коммерческого СПС марки MN270, а также показана возможность его использова-



ния в качестве кислотного катализатора в реакции дегидратации фруктозы с образованием ЛК. Синтез катализатора (SMN270) осуществляли следующим образом. 0,5 г СПС смешивали с 5 мл 1,2-дихлорэтана и выдерживали 1 ч при 25 °С. Затем прибавляли 25 мл  $H_2SO_4$  (конц.) и нагревали до 80 °С. Суспензию выливали на лёд. SMN270 отделяли на фильтре в воронке Бюхнера, промывали дистиллированной водой (~ 1 л), этанолом и высушивали 24 ч при 65 °С.

Эксперименты проводили в реакторе объёмом 50 см<sup>3</sup> (Parr Instruments, США), куда помещали фруктозу, SMN270 и 30 мл воды. Реакцию вели под азотом (10 бар). Определение ЛК проводили методом капиллярного зонного электрофореза с использованием системы «Капель-105М».

Было синтезировано пять образцов кислотных катализаторов: SMN270-1Н, SMN270-2Н, SMN270-4Н, SMN270-6Н (образцы получены при разном времени сульфирования – 1, 2, 4, и 6 ч). Пористые характеристики образцов представлены в таблице 1.

**Табл. 1.** Характеристика пористости образцов сульфированного СПС

Образец	$S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	$S_L$ , м <sup>2</sup> /г	$S_t$ , м <sup>2</sup> /г	V, см <sup>3</sup> /г
СПС MN270 исходный	1236	1380	347 <sup>1</sup> ; 925 <sup>2</sup> ; 1272 <sup>3</sup>	0,41
SMN270-1Н	687	774	151 <sup>1</sup> ; 536 <sup>2</sup> ; 687 <sup>3</sup>	0,24
SMN270-2Н	793	894	174 <sup>1</sup> ; 619 <sup>2</sup> ; 793 <sup>3</sup>	0,28
SMN270-4Н	641	749	124 <sup>1</sup> ; 539 <sup>2</sup> ; 663 <sup>3</sup>	0,24
SMN270-6Н	715	835	132 <sup>1</sup> ; 602 <sup>2</sup> ; 734 <sup>3</sup>	0,27

<sup>1</sup> удельная площадь поверхность по расчету модели t-график; <sup>2</sup> удельная площадь поверхности микропор; <sup>3</sup> общая удельная площадь поверхности;  $S_L$  – удельная площадь поверхности (модель Ленгмюра);  $S_{БЭТ}$  – удельная площадь поверхности (модель БЭТ);  $S_t$  – удельная площадь поверхности (t-график); V – объём микропор.

Показано, что время сульфирования не оказывает существенного влияния на пористость SMN270. В каждом случае наблюдается уменьшение удельной площади поверхности и объёма микропор в 1,5-2 раза. Однако чётких закономерностей не прослеживается. Для оценки кислотных свойств SMN270 был проведён анализ образцов методом хемосорбции  $NH_3$ . Данные представлены в таблице 2.

С увеличением времени выдержки СПС в  $H_2SO_4$ , число кислотных центров значительно возрастает, а затем снижается, что может быть связано с их деактивацией в результате длительного воздействия концентрированной  $H_2SO_4$ . Результаты тестирования катализаторов в реакции конверсии фруктозы в ЛК приведены в таблице 3.

**Табл. 2.** Результаты исследования методом хемосорбции аммиака

Образец	Количество десорбированного $\text{NH}_3$ в диапазоне 100-250 °С, ммоль/г
СПС MN270	0,02
SMN270-1H	24,0
SMN270-2H	47,0
SMN270-4H	34,0
SMN270-6H	26,0

**Табл. 3.** Выход ЛК и конверсия фруктозы в зависимости от типа катализатора

Катализатор	Конверсия субстрата, %	Выход ЛК, %
СПС MN270	100	4,42
SMN270-1H	100	38,5
SMN270-2H	100	34,7
SMN270-4H	100	34,4
SMN270-6H	100	34,8

180 °С; 3 ч;  $\text{N}_2$  10 бар; 0,2 г катализатора; 0,2 г фруктозы; 30 мл  $\text{H}_2\text{O}$ .

Показано, что все образцы SMN270 имеют схожую активность, однако при использовании катализатора SMN270-1H выход ЛК на несколько процентов больше. Исследование зависимости выхода ЛК от времени реакции проводилось с образцом SMN270-1H. Полученные данные приведены в таблице 4.

**Табл. 4.** Зависимость конверсии фруктозы и выхода ЛК от времени реакции.

Время реакции, ч	Конверсия фруктозы, %	Выход ЛК, %
0,5	90, 4	33,4
1	100	39,5
2	100	37,0
3	100	38,3

180 °С;  $\text{N}_2$  10 бар; 0,2 г катализатора SMN270-1H; 0,2 г фруктозы; 30 мл  $\text{H}_2\text{O}$ .

Твёрдые кислотные катализаторы на основе СПС могут стать эффективной заменой минеральным кислотам вследствие их доступности, простоты синтеза, высоких выходов ЛК, безопасности для окружающей среды и отсутствия проблем с коррозией оборудования.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (25-79-20018)*

## Литература

- [1] Kohli K., Prajapati R., Sharma B.K. // *Energies*. 2019. V. 12. P. 233-273.
- [2] Yan K., Lafleur T., Wu X., Chai J., Wu G., Xie, X. // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. P. 6984-6987.
- [3] Demolis A., Essayem N., Rataboul F. // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2014. V.2. P. 1338-1352.
- [4] Bozell J.J., Moens L., Elliott D.C., Wang Y., Neuenschwander G.G., Fitzpatrick S.W., Bilski R.J., Jarnefeld J.L. // *Resour. Conserv. Recycl.* 2000. V. 28. P. 227-239.
- [5] Manaenkov O., Nikoshvili L., Bykov A., Kislitsa O., Grigoriev M., Sulman M., Matveeva V., Kiwi-Minsker L. // *Molecules*. 2023. V. 28. P. 8126.

# НАНОЧАСТИЦЫ БЁМИТА КАК СОРБЕНТ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ КРАСИТЕЛЕЙ И АНТИБИОТИКОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

**Маркарян А.А.<sup>1</sup>, Подурец А.А.<sup>2</sup>, Бобрышева Н.П.<sup>2</sup>, Осмоловский М.Г.<sup>2</sup>,  
Вознесенский М.А.<sup>2</sup>, Осмоловская О.М.<sup>2</sup>, Соколов И.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Россия, Санкт-Петербург, E-mail: art.markarian@mail.ru*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет, Россия, Санкт-Петербург.*

Загрязнение водных сред циклическими органическими соединениями является результатом бурного развития промышленности и сельского хозяйства. В число таких загрязнителей входят антибиотики, чьё присутствие в воде может приводить к появлению устойчивых штаммов бактерий, а также красители, оказывающие пагубное воздействие на водных обитателей. Для удаления таких загрязнителей можно использовать сорбенты, однако вопрос последующей утилизации этих соединений остается открыт.

Наночастицы бёмита ( $\gamma$ -AlOOH), благодаря своим интересным физико-химическим свойствам, вызывают значительный интерес в различных научных и технических областях, таких как катализ, сорбция и медицина. Их свойства можно изменять, контролируя размер и форму наночастиц, что позволяет использовать его в качестве сорбента для широкого спектра загрязнителей.

Синтез нанопластин бёмита проводился в щелочной среде при гидротермальных условиях, температура варьировалась от 140 до 240 °С с шагом 20 °С. Серия S была синтезирована с использованием гидроксида натрия,

а серия А – с раствором аммиака. Все образцы были охарактеризованы с помощью комплекса методов (РФА, ИК, ПЭМ, БЭТ, РФЭС, КР-спектроскопия), что позволило определить их морфологические и структурные параметры. С применением порошковой рентгеновской дифракции методом WPRM были рассчитаны средние размеры кристаллитов и их размеры в различных направлениях (200, 020 и 002). Эти данные были сопоставлены со средними размерами, полученными на основе ПЭМ-микрофотографий. Установлено, что практически все образцы являются поликристаллами по длине и ширине, а по толщине – монокристаллами.

Полученные наночастицы были протестированы в качестве сорбентов. Серия S использовалась для сорбции тетрациклинов (окситетрациклин, тетрациклин и хлортетрациклин, более 90 % за 30 минут, десорбция – более 70 %), а серия А – для красителей (конго красный, эозин К и хромовый темно-синий, более 90 % за 15 минут).

## **БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ, НАНЕСЕННЫЕ НА ОРГАНИЧЕСКИЕ И ОКСИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ**

**Матвеева В.Г.<sup>1</sup>, Никошвили Л.Ж.<sup>1</sup>, Григорьев М.Е.<sup>1</sup>, Лисичкин Д.Р.<sup>1</sup>,  
Манаенков О.В.<sup>1</sup>, Каичев В.В.<sup>2</sup>**

*<sup>1</sup>Тверской государственный технический университет, Россия, Тверь,  
E-mail: matveeva@science.tver.ru*

*<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской Академии Наук, Россия, Новосибирск*

Каталитическая переработка растительной биомассы с целью получения полупродуктов тонкого органического синтеза и компонентов жидких топлив на протяжении десятилетий и до настоящего времени является актуальной областью исследований [1-3]. К известным «соединениям-платформам», получаемым переработкой возобновляемого растительного сырья, относятся этанол, глицерин, янтарная, молочная и левулиновая кислоты, а также ряд фурановых соединений, таких, как фурфурол и 5-гидроксиметилфурфурол, которые могут быть получены в одну стадию из расти-

тельных полисахаридов. Также, ценным платформенным соединением, получаемым на основе левулиновой кислоты, является гамма-валеролактон – основа так называемых «валериановых» топлив.

Процессы трансформации растительных полисахаридов, а также получения гамма-валеролактона и фурановых соединений идут в присутствии гетерогенных металлосодержащих катализаторов, которые для обеспечения высокой эффективности должны содержать активные центры различной природы. В связи с этим, существует ряд направлений, на которых сосредоточено внимание исследователей:

- изучение влияния кислотных/основных центров различной природы в составе каталитических систем. Например, варьирование льюисовской/бренстедовской кислотности оксидного носителя или внедрение кислотных функциональных групп (в частности, сульфогрупп) в состав углеродного носителя [4];

- добавление второго металла-модификатора [5], создание биметаллических или даже триметаллических систем.

Необходимо отметить, что исследования поведения биметаллических систем в реакциях трансформации таких «соединений-платформ», как левулиновая кислота и фурфурол все еще редки. Таким образом, данная работа посвящена синтезу биметаллических каталитических систем, содержащих различные металлы (Ru, Pd, Ni, Co, Cu), а также их оксиды, нанесенные на цеолиты и полимерные носители (сверхсшитый полистирол), и изучению их поведения в реакциях селективного гидрирования левулиновой кислоты и фурфурола.

Так, в реакции селективного гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта было показано, что биметаллические каталитические системы на основе наночастиц палладия и меди, стабилизированных в порах сверхсшитого полистирола, проявили улучшенные характеристики по сравнению с монометаллическими аналогами. Частицы Pd-Cu со структурой сплава, наряду с высокой активностью, обеспечили 100 % конверсию фурфурола и селективность по целевому продукту не менее 95 %. В реакции гидрирования левулиновой кислоты до гамма-валеролактона было установлено, что наиболее перспективными являются каталитические системы на основе наночастиц  $\text{RuO}_2$ , повысить активность которых возможно путем внедрения второго металла. В частности, было показано, что Co оказывает положительное влияние на распределение рутений содержащей активной фазы в порах сверхсшитого полистирола.

В случае алюмосиликатных носителей было установлено, что в реакции селективного гидрирования фурфурола биметаллические системы (в частности, Ru-Co, Pd-Cu, Pd-Co) проявляют синергизм по сравнению с монометаллическими. Среди монометаллических систем наибольшей активностью



и селективностью (выход фурфурилового спирта достигал 90 % за 120 мин реакции) характеризовались рутениевые катализаторы. При этом активность и селективность Ru-содержащих образцов зависела от кислотности цеолита. В ряду биметаллических систем наибольшая активность наблюдалась в случае кобальт содержащих образцов. В отличие от гидрирования фурфурола, в случае реакции селективного гидрирования левулиновой кислоты лучшими оказались монометаллические рутениевые катализаторы, которые позволили синтезировать гамма-валеролактон с выходом 100 % в мягких условиях (биметаллические образцы, нанесенные на цеолиты, не проявили синергизма). При этом важным фактором являлся способ предварительной обработки цеолита, который оказывал влияние на процесс осаждения рутений содержащей фазы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-79-00009)*

### Литература

- [1] Yan W., Guan Q., Jin F. // iScience. 2023. V. 26. P. 107933.
- [2] Li T. et al. // Fuel. 2020. V. 272. P. 117717.
- [3] Cai J. et al. // Catalysts. 2024. V. 14. P. 499.
- [4] Petcuta O.A. et al. // Catalysts. 2025. V. 15. P. 80.
- [5] Kosydar R. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 60. P. 293.

## УГЛЕАДСОРБЦИОННАЯ ДЕТОКСИКАЦИЯ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ОСТАТКАМИ ГЕРБИЦИДОВ

**Мухин В.М.<sup>1</sup>, Каменер О.Е.<sup>1</sup>, Яшина Н.И.<sup>1</sup>, Барышев М.Г.<sup>2</sup>, Старцев В.И.<sup>2</sup>,  
Абубикеров В.А.<sup>2</sup>, Мальгин И.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>АО «Электростальское научно-производственное объединение «Неорганика», Россия, г. Электросталь, E-mail: victormukhin@yandex.ru

<sup>2</sup>ФГБНУ ВНИИ фитопатологии, Россия, п/о Большие Вяземы, E-mail: glinatel@mail.ru

Экологическая безопасность аграрного комплекса и качество пищевых ресурсов имеют важнейшее значение для России. Основой производства сельскохозяйственной продукции является почва, которая подвергает-

ся сильному угнетению в результате интенсивного применения пестицидов и, в частности, гербицидов.

Многолетние исследования, проводимые в ФГБНУ ВНИИ фитопатологии совместно с АО «ЭНПО «Неорганика», показали, что наиболее эффективным приёмом восстановления безопасного уровня продуктивности почв, загрязнённых остатками пестицидов, является их углеадсорбционная детоксикация, основанная на внесении в почву активного угля (АУ) [1].

При решении экологических задач агропромышленного комплекса (АПК) активные угли характеризуют такие преимущества, как избирательность сорбции органических токсикантов, универсальность сорбционных свойств, высокая поглотительная способность, гидрофобность, удобная препаративная форма (зерна, порошок) и низкая стоимость.

Суть метода углеадсорбционной детоксикации почв состоит во внесении в почву с использованием сельскохозяйственной техники активных углей с объемом микроспор 0,2-0,3 см<sup>3</sup>/г дозами 50-200 кг/га. Выбор конкретных приемов внесения этих материалов в почву в рамках данного метода осуществляется с учетом токсикологических показателей почв и агроклиматических особенностей зоны возделывания культуры. Обычно это внесение в зону семенной борозды одновременно с высевом семян, или предпосевное внесение с последующей заделкой на глубину 5-10 см и посев семян сельхозкультур на обработанный участок через 3-5 дней

Применение активного угля позволяет сохранить урожай сельскохозяйственной культуры вне зависимости от типа гербицида и его концентрации.

В технологии водоподготовки (очистка питьевой воды, оборотных и сточных вод) используются два углеадсорбционных технологических приема: углевание – введение порошкового активного угля в объем воды и фильтрация воды через зернёный активный уголь. Можно с определённой долей уверенности считать, что почвенные и грунтовые воды могут очищаться от остатков гербицидов по обеим технологиям очистки воды [2].

Развивая технологию углеадсорбционной детоксикации почв был разработан новый тип Агросорба двойного действия, содержащего в своем составе порошковую и зернёную форму АУ – Агросорб 1 марки А. Технические характеристики Агросорба 1 марки А приведены в таблице 1.

**Таблица 1** – Технические характеристики Агросорба 1 марки А

№ п/п	Наименование показателя	Величина
1	Насыпная плотность	г/дм <sup>3</sup>
2	Прочность	75 %

3	Суммарный объем пор	0,82 см <sup>3</sup>
4	Объем микропор	0,20 см <sup>3</sup> /г
5	Адсорбционная активность по йоду	90 %
6	Массовая доля влаги	2,0 %
7	Фракционный состав, %, массовая доля остатка на сите с полотном: № 10 № 05 № 0315 поддон	0,0 40,8 21,0 38,2

Оценку детоксикационной эффективности нового Агросорба 1 марки А проводили в лаборатории искусственного климата (ЛИК) во ВНИИ фитопатологии в ноябре-декабре 2024 г.

Результаты опытов, полученные при внесении в подзолистую почву активного угля Агросорб 1 марки А в дозе 100 кг/га, приведены в таблице 2. В качестве тест-растения использовали рапс сорта «Ратник» как наиболее чувствительное растение на содержание остатков гербицидов в почве.

**Таблица 2** – Результаты опытов по проведению испытаний при внесении в почву АУ Агросорб 1 марки А перед посевом рапса сорта Ратник

Вариант	Доза АУ кг/га	Доза гербицида Зингер, СП, г/га	Надземная масса тест-растений, г						Сниже- ние массы тест- расте-ний, % к контро- лю
			по повторностям					сред- няя	
			1	2	3	4	5		
Агросорб 1 марки А	100	0,4	6,1	7,5	6,6	5,8	7,3	6,7	8,2
Контроль Зингер, СП	-	0,4	2,4	4,8	5,2	2,5	2,5	3,5	42,6
Контроль	-	-	6,5	6,3	4,6	5,8	7,3	6,1	0,0

Из приведённых в таблице 2 результатов вегетационных опытов можно сделать следующие важные выводы:

- использование в детоксикации загрязнённых гербицидом Зингер, СП почв позволяет сократить снижение зеленой массы растений по сравнению с загрязненным контролем на 34,4 %;
- использование в детоксикации загрязненных гербицидом Зингер, СП почв приводит к снижению массы тест-растений только на 8,2 %

по сравнению с чистым контролем, тогда как по сравнению с загрязненным контролем на 46,2 %.

Принимая во внимание тот факт, что в растениеводстве количество зеленой массы при вегетации пропорционально будущему урожаю, можно прогнозировать значительный эффект в повышении урожая сельхозкультур на различных почвах в различных регионах России при использовании технологии угледсорбционной детоксикации почв с применением нового агросорбента – Агросорба 1 марки А.

### **Литература**

- [1] *Спиридонов Ю.Я., Мухин В.М., Васильева Г.К. и др.* Восстановление плодородия почв, загрязненных промышленными отходами и пестицидами. Большие Вяземы, 2023. – 233 с.
- [2] *Смирнов А.Д.* Сорбционная очистка воды. Ленинград. Химия. 1982. – 168 с.

## **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОЗОЛЕЙ БЕМИТА**

**Мячина М.А., Карпухина Д.С., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В.**

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва. E-mail: miachina.m.a.@muctr.ru*

Золь-гель технология кислородсодержащих соединений алюминия связана с наиболее востребованным оксогидроксидом алюминия – бемитом. Золь бемита может быть применен для получения массивных и нанесенных материалов на основе оксида алюминия. Область применения таких материалов варьируется от сорбентов и каталитических материалов до керамики, включая алюмооксидные волокна и ткани [1]. Реологические свойства выступают в качестве одного из важных параметров, которые обеспечивают возможность получения определенного типа материала.

Целью данной работы было определение основных реологических свойств гидрозолей бемита, полученного с использованием различных прекурсоров. Гидрозоли бемита были синтезированы с использованием нитрата алюминия и изопропоксида алюминия путем осаждения дисперсной фазы с последующей пептизацией азотной кислотой. Отдельно была получена дисперсная система при совместном осаждении из раствора нитрата алюминия и изопропоксида алюминия. Реологические свойства дисперс-

ных систем были определены с использованием ротационного вискозиметра Брукфильда. Условия синтеза были выбраны таким образом, чтобы получить дисперсные системы, агрегативная устойчивость которых сохраняется не менее 6 месяцев.

Было установлено, что золи, полученные с использованием нитрата алюминия и изопропоксида алюминия, обладают близкими свойствами, в частности размером частиц, знаком и величиной электрокинетического потенциала. Золь-гель переход в данных гидрозолях наблюдается при концентрации дисперсной фазы не более 6 % масс., образующиеся гели проявляют тиксотропные свойства. Золь, полученный при совместном использовании нитрата алюминия и изопропоксида алюминия, сохранял ньютоновское поведение вплоть до концентраций дисперсной фазы порядка 15 % масс., точка золь-гель перехода соответствует концентрации – 16.5 % масс. Для сопоставления реологических свойств была произведена оценка величин характеристической вязкости и констант Хаггинса.

### **Литература**

- [1] Adam P., Temesi O., Dankhazi Z., Voniatis C., Rohonczy J., Sinko K. // *Ceramics International*. 2022. V. 48. P. 5499-5508

## **РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ НА ОСНОВЕ ОТРАБОТАННЫХ АЛЮМООКСИДНЫХ АДСОРБЕНТОВ**

**Насуллаев Х.А., Гуломов Ш.Т., Хабилов Р.Э., Михлибаева Д.Ж.,  
Турдиева Д.П., Джалалова Ш.Б., Юнусов М.П.**

*Узбекский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт. Ташкент, Республика Узбекистан*

*E-mail: kh.a.nasullaev@gmail.com*

В настоящей работе отражены результаты исследования и внедрения катализаторов и адсорбентов, произведенных с применением отходов производства: 1) импортного адсорбента АА230S, отработанного на Шуртанском ГХК в процессе очистки рециклового циклогексана от примесей HCl, 2,4- пентадиона, пеларгоновой кислоты, дезактивированных ванадий и ти-



тансодержащих катализаторов полимеризации этилена; 2) импортных адсорбентов Axstrap-860 и Axsorb AA, отработанных в процессах поглощения хлорсодержащих соединений из водородсодержащего топливного газа риформинга; 3) импортного Co-Mo катализатора гидроочистки ГО-70, отработанного на установке гидроочистки масляных фракций Ферганского НПЗ.

Показано, что форконтант КФЦ, произведенный исключительно из местного сырья (каолин, фосфорная кислота), удерживал на гранулах большую часть продуктов коррозии и смолистых веществ перед поступлением на импортный катализатор деме­таллизации НК-621 (Япония) и другие слои каталитического пакета. Это дало возможность выпускать дизельное топливо в течение нескольких месяцев во время оформления тендера на закупку каталитического пакета компании «Axsens» (Франция). К недостаткам КФЦ следует отнести выраженный кислотный характер поверхности и соответственно повышенное коксоотложение, а также размер и форму гранул не подходящие для использования в качестве защитного слоя при гидроочистке масел. Модифицированием крупных колец гранул на основе каолинфосфатной массы был получен форконтант корочного типа ФЗС-30-0,5Ni, в котором большая часть оксида никеля сосредоточена на поверхности, вследствие чего сохранялись только слабые кислотные центры малоактивные в реакциях коксообразования. Замена части инертных керамических колец, на гранулы форконтан­та ФЗС-30-0,5Ni, при входе в реактор установки Г-24, конструкция которого не предусматривала регенерацию катализатора внутри реактора, что позволило увеличить время непрерывного выпуска компонентов базовых масел с 1 года до 5 лет. Это было достигнуто за счет исключения остановок реактора для осуществления профилактических работ для удаления агломератов, из гранул Co-Mo засоренных отложениями, и досыпку свежего катализатора гидроочистки. Учитывая особенности нефтей Узбекистана с незначительным количеством порфириновых комплексов и других соединений, включающих ванадий и никель, нами были разработаны и внедрены молибден содержащие катализаторы деме­таллизации АКА-15/1 и ЗШ-25-1, широкопористая структура которых ориентирована в первую очередь на аккумулялирование продуктов коррозии. Представлены экспериментальные данные о влиянии состава носителей, приготовленных на основе псевдобемита, полученного глубокой переработкой отработанного адсорбента АА230S с добавкой каолина и/или фракции отработанного адсорбента АА230S. С целью усиления гидрирующих и деме­таллизирующих функций защитного слоя был разработан катализатор предгидроочистки АKNM-ЗШ-15/3,0, включающий крошку отработанного катализатора гидроочистки. Применение защитного слоя только из гранул АКА-15 позволило удлинить время безостановочного функцио-

нирования реактора гидроочистки масел с 5 до 8 лет, а двухслойной загрузки из ЗШ-25-1 и АКНМ-ЗШ-15/3,0 до 11 лет, при давлении 2,2-2,6 МПа, температуре 300-320°C и пониженном расходе сырья 8-15 тонн/час. С применением отходов производства разработаны также катализаторы гидроочистки КГ-19 и катализатор деароматизации авиационного керосина АНМ-2/3. Катализатор АНМ-2/3 с целью оценки прочностных характеристик и изменений фазового состава совершил опытно-промышленный пробег в качестве нижнего слоя в реакторе гидроочистки масел, совместно с ЗШ-25-1 и АКНМ-ЗШ-15/3,0 и катализатором ГО-70. 13 На основе Ангренского ка-олина получена серия цеолитных адсорбентов с адсорбционной способностью по парам воды, аналогичной импортным аналогам. По результатам исследования физико-химических характеристик, адсорбционной способности к поглощению HCl, а также других хлорсодержащих веществ, поступающих на установку риформинга нефти или используемых для восстановления активности Pt-Re катализатора, и результатов опытного пробега ряда адсорбентов на стендах УзКФИТИ и пилотной установке Бухарского НПЗ для проведения опытно-промышленных испытаний были выбраны следующие адсорбенты. Адсорбент ОРЦ(2), приготовленный двукратной пропиткой в течение суток отсева мелких гранул отработанного адсорбента АА230S, сначала 9 % раствором NaOH. Затем после промежуточного прокаливания при 400°C 15 % раствором NaOH и сушкой при 200°C. Адсорбент ОРЦ(1), приготовленный однократной пропиткой гранул отработанного адсорбента АА230S, диаметром более 1,7 мм 24 % раствором NaOH в течение 45-60 минут, сушкой при температуре производственного помещения и прокалкой при 400°C. Поскольку промышленный адсорбер Бухарского НПЗ рассчитан на более крупные сферические гранулы Axstrap-860, для предотвращения увеличения сопротивления слоя адсорбента, был получен адсорбент KONA(4,28) щелочным модифицированием гранул диаметром 4-8 мм коммерческого оксида алюминия (Новомичуринск, Россия). Пакет 5 тонн УзАД-1, состоящий из адсорбентов КО-Na(4,28), ОРЦ(2) и ОРЦ(1), проработал на установке каталитического риформинга в процессе очистки водородсодержащего газа без «проскока» HCl в течение 2,5 лет, как импортный аналог Axstrap-860. Глубокой переработкой мелких гранул отработанного адсорбента АА230S получены цилиндрические гранулы адсорбента Уз-АД-3, который прошел испытания в опытном адсорбере в процессе осушки азота на установке риформинга в течение двух лет.

## **ОЧИСТКА РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В АППАРАТЕ С КИПЯЩИМ СЛОЕМ ИОНИТА**

**Ларина А.И., Натареев С.В.**

*ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Российская Федерация, г. Иваново*

*E-mail: natoret@mail.ru*

Работа посвящена исследованию процессов ионообменной очистки растворов от ионов меди в коническом аппарате периодического действия с кипящим слоем катионита. Аппарат был изготовлен из листового оргстекла. Для опытов использовали растворы сульфата меди и сульфокислотный катионит КУ-2-8(Na-форма). Ниже приведены основные характеристики аппарата, а также режимные параметры его работы: высота аппарата 0,3 м; диаметр водораспределительной решетки 0,06 м; угол раскрытия конусности 14 град; объем единовременной загрузки катионита в аппарат 100 мл; высота взвешенного слоя ионита 4 см; расход исходного раствора сульфата меди 6–13 мл/с; концентрация исходного раствора сульфата меди 0,01 – 0,1 кг-экв/м<sup>3</sup>. В ходе проведения эксперимента на выходе из аппарата отбирались пробы и определялась концентрация целевого компонента путем измерения оптической плотности раствора при длине волны равной 610 нм на спектрофотометре U-2001 (Hitachi, Япония). Погрешность измерений не превышала 3 %. По полученным значениям строились выходные кривые, позволяющие оценить протекание ионообменного процесса.

Установлено, что расход раствора сульфата меди заметно влияет на динамику процесса сорбции. Выходные кривые ионного обмена имеют классический вид. В начале процесса через определенный промежуток времени наблюдается проскок ионов меди (II), который характеризует время защитного действия слоя ионита. Затем наблюдается постепенное повышение концентрации раствора. Наклон выходных кривых указывает, что на обмен ионов между фазами влияет кинетика процесса. Процесс заканчивается при достижении концентрации раствора на выходе из аппарата, равной концентрации раствора, поступающей на очистку. Из анализа выходных кривых ионного обмена установлено, что динамическая обменная емкость катионита КУ-2-8 (Na-форма) по ионам меди (II) составляет 1,83 кг-экв/м<sup>3</sup>. Для прогнозирования времени работы аппарата с ионообменным слоем

планируется разработать математическую модель процесса ионного обмена и верифицировать ее на основе экспериментальных данных.

*Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).*

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ D-ГЛЮКОЗЫ**

**Никитин К.А., Афинеевский А.В., Меледин А.Ю.**

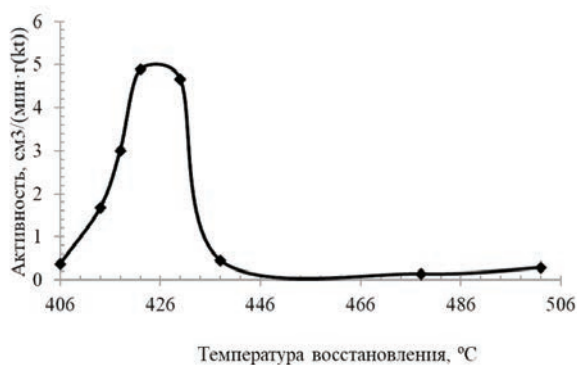
*ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, г. Иваново, E-mail: kirillnikitin09@gmail.com*

Каталитические системы обладают большим количеством изменяемых характеристик, влияющих на протекание химической реакции. Одним из таких важных параметров является температура восстановления самого катализатора, а именно скорость ее подъема, время выдержки и конечно же ее граничные значения. В связи с этим определение данной характеристики, особенно для новых катализаторов, является актуальной задачей.

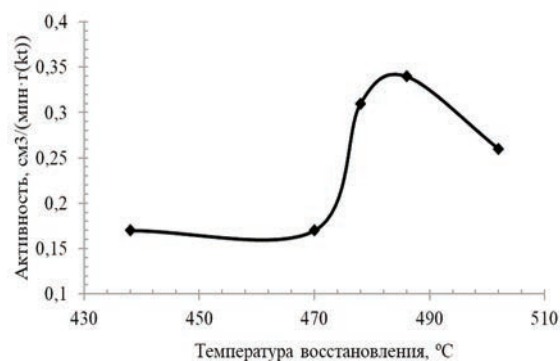
Целью данной работы являлось определение температуры восстановления нанесенных никелевых и медных катализаторов для процесса гидрирования D-глюкозы.

Для исследования были синтезированы катализаторы при помощи метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Суть данного метода заключается в экзохимическом процессе типа горения, протекающем в автоволновом режиме в смесях порошков, приводящим к образованию конденсированных продуктов. Данными продуктами стали никелевые и медные катализаторы, нанесенные на хром оксидную подложку.

В ходе исследования построены кривые зависимостей активности катализаторов от температуры восстановления (рис. 1, рис. 2)



**Рис. 1** – Зависимость активности Ni/Cr катализатора от температуры восстановления



**Рис. 2** – Зависимость активности Cu/Cr катализатора от температуры восстановления

На основании полученных зависимостей определены оптимальные температуры восстановления катализаторов. Для никельхромовых катализаторов – 426 °C; Для медьхромовых катализаторов – 484 °C

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2024-481.*

## ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА ВЫСОКОЙ УДЕЛЬНОЙ ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ ИЗ ОТХОДОВ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

**Никитин К.А., Прозоров Д.А., Афинеевский А.В.**

*ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, г. Иваново, E-mail: kirillnikitin09@gmail.com.*

Современная химическая промышленность с каждым годом все больше наращивает производственные объемы различной продукции. Это является положительным трендом и говорит о росте отрасли в целом. Однако с этим появляются и отягощающие факторы, такие как отходы и проблемы с их переработкой.

Одним из таких серьезных отходов химической промышленности является, шламовые отложения с большим количеством содержания железа или как их называют по другому – красный шлам. Трудность переработки данных отходов заключается в большом количестве примесей содержа-



щихся в нем, а так же последующей экстракцией основного компонента, такого как  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Целью же данной работы являлось показать не только возможность переработки данных отложений в полезные компоненты для химического производства, но и улучшить их свойства.

В данном исследовании были использованы отходы химического производства «Заволжский химкомбинат» с элементным составом (O-31,71 %; Al-0,7 %; Si-2,88 %; S-0,41 %; Cl-0,46 %; Fe-62,35 %; Cu-0,81 %; Co-0,68 %).

Для достижения поставленной цели был использован ряд процедур заключающихся в переработке красного шлама при помощи механоактивации, температурного и химического воздействия.

Навеску отходов химического производства в размере 5 г прокаливали при 500 °C в течение 180 минут до прекращения изменения массы образца. После охлаждения до комнатной температуры, производили процесс экстракции при помощи 30 % соляной кислотой HCl в соотношении 10:1 к исходному полупродукту. Далее раствор отделяли от твёрдой фазы и разбавляли при помощи 200 мл дистиллированной воды. Затем в полученный раствор вводили 10 % водный аммиак  $\text{NH}_4\text{OH}$  в качестве осадителя до получения охристого осадка. Полученный осадок отфильтровывали и высушивали при 85 °C до постоянной массы. Далее полупродукт загружали в барабан мельницы и проводили механоактивацию в течение 30 с, при затрачиваемой мощности 8,16 кДж/г (регулируется частотой на инверторе). После механоактивации прокаливали при 500 °C в течение 180 минут до прекращения изменения массы образца. Далее полученный оксид железа (III) охлаждали до комнатной температуры.

Благодаря данному воздействию было достигнуто увеличение дисперсности обрабатываемых отходов при помощи механоактивации; разветвлённости структуры и увеличенной удельной площади поверхности, получаемой во время механоактивации; уменьшение количества примесей благодаря оптимальному значению температуры прокаливания и соотношения отходов к экстракционному растворителю.

В результате получался оксид железа (III) с элементным составом 70 % железа и 30 % кислорода и удельной площадью поверхности 54 м<sup>2</sup>/г.

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2024-481.*

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИКАТОРОВ РОСТА КРИСТАЛЛОВ ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ ТИПА АКТИВНОГО ЦЕНТРА В ТИТАНСИЛИКАЛИТЕ-1**

**Николаенко Я.И., Енбаев З.С., Касьянов И.А.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Россия, Москва, E-mail: yannikolaenko@mail.ru*

В последние годы количество исследований, направленных на разработку новых промышленных методов получения пропиленоксида – важного сырья для нефтехимической отрасли – значительно возросло. Одним из наиболее перспективных достижений в этой области стал НРРО-процесс (Hydrogen Peroxide to Propylene Oxide), основанный на окислении пропилена пероксидом водорода в присутствии катализатора – титаносиликалита TS-1 [1]. Несмотря на интерес со стороны академии и промышленности, до сих пор влияние многих факторов на протекание конечного процесса не установлено. Так, например, достоверно не установлено влияние параметров состава реакционной смеси на состояние активного центра будущего катализатора. Гидротермальный метод синтеза титаносиликалита с участием L-лизина/ $\text{NH}_4\text{F}$  в качестве вспомогательного вещества при кристаллизации и гидроксида тетра-н-пропиламмония (ТРАОН) в качестве темплата является одним из наиболее распространённых в литературе [2], ведь изменяя количество и природу модификатора роста, можно направленно изменять и тип активного центра в TS-1.

В настоящей работе было исследовано влияние исходного состава реакционной смеси на тип Ti-центра. Синтез TS-1 проводили на основе методики из литературы, используя TEOS – тетраэтилортосиликат, и TBOT – тетрабутилортотитанат [2]. Общая формула, соответствующая реакционной смеси, имеет вид:  $\text{TEOS} : 0.033\text{TBOT} : x\text{ТРАОН} : 2y\text{H}_2\text{O} : z\text{L-lysine}$ , где  $x$  принимает значения 0.1, 0.225, 0.35;  $y$  – 5, 12.25, 20;  $z$  – 0.05, 0.425, 0.8. С использованием подхода DoE (Design of Experiments) был осуществлён рандомизированный выбор составов реакционных смесей.

В начале проведения синтеза смешивали 1 моль TEOS и 0.033 TBOT, а в другой ёмкости –  $x$  моль ТРАОН и  $y$  моль  $\text{H}_2\text{O}$ . Содержимое второй ёмкости переливали в колбу с обратным холодильником, включали перемешивание и нагревание ( $90\text{ }^\circ\text{C}$ ), после чего по каплям добавляли содержимое первой ёмкости. Смесь перемешивали в течение 12 ч. Затем в реакционную среду добавляли раствор  $z$  моль L-lysine в  $y$  моль  $\text{H}_2\text{O}$ . Полученную массу перемешивали ещё около 12 ч, после чего проводили гидротермаль-

ную кристаллизацию смеси в автоклавах при 170 °С на протяжении 36 ч. После этого суспензию промывали и центрифугировали, затем высушивали при 60 °С в течение 12 ч и прокаливали 8 ч при 550 °С.

В качестве модификатора кристаллизации также использовали фторид аммония в количестве 0.8 моль  $\text{NH}_4\text{F}$  и 0.45 моль  $\text{H}_2\text{O}_2$  (далее образец TS-F). Кроме того, проводили синтезы и в отсутствие модификатора роста кристаллов с варьированием количества воды: для образца TS-classic-1 – 40 моль  $\text{H}_2\text{O}$ , для TS-classic-2 – 10 моль  $\text{H}_2\text{O}$ .

Анализ полученных образцов титансиликалитов осуществляли с помощью методов СЭМ, РФА, низкотемпературной сорбции азота, ЯМР-спектроскопии твёрдого тела (ВМУ) на ядрах  $^{31}\text{P}$  с адсорбированным на образце катализатора триметилфосфиноксидом (ТМРО), а также каталитических испытаний в эпоксидировании пропилена.

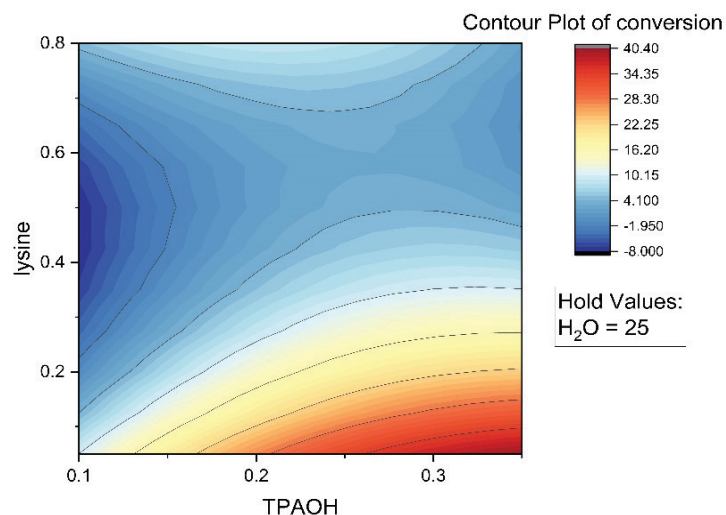
Образцы для ЯМР-спектроскопии перед регистрацией спектров вакуумировали при 300 °С в течение 7 часов, затем в сухом боксе наносили раствор ТМРО в хлорметане в количестве, эквивалентном количеству титана в катализаторе, после чего в течение 6 часов при 50 °С удаляли растворитель. Далее образец активировали в запаянной ампуле в течение 2 часов при 200 °С, переносили ампулу в сухой бокс, переносили содержимое после вскрытия в специальный ЯМР-ротатор.

Каталитические испытания проводили в следующих условиях: температура 35 °С, постоянное давление пропилена 10 бар, концентрация раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  составляла 5 %, а масса катализатора – 200 мг; время реакции – 2 ч. С помощью газовой хроматографии и йодометрического титрования анализировали содержимое отбираемых после эксперимента проб.

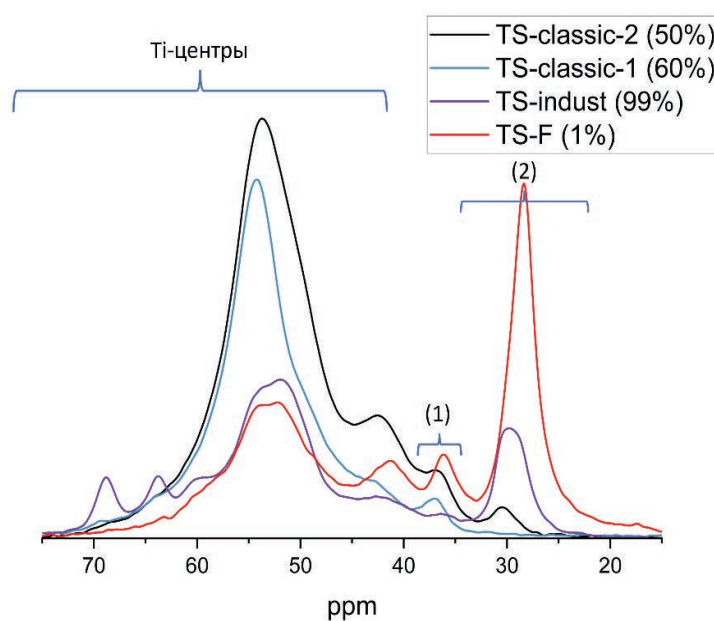
На рисунке 1 представлена поверхность для выборки образцов, синтезированных с помощью L-лизина в качестве модификатора роста, где параметром отклика является конверсия процесса эпоксидирования. Анализ поверхности отклика показал нелинейную зависимость параметров синтеза и активности полученных катализаторов.

Ниже, на рисунке 2, представлены ЯМР-спектры для некоторых образцов, где зона «Ti-центры» отвечает за пики, соответствующие активным центрам, зона «(1)» – за физисорбированный, а зона «(2)» – за кристаллический ТМРО.

Из спектров ЯМР видно качественное различие Ti-центров и их соотношении в образце, что отражено также в различных конверсиях образцов. Таким образом, варьированием состава реакционной смеси при введении модификаторов роста кристаллов удалось направленно изменить состояние активного центра катализатора.



**Рис. 1.** Поверхность конверсии  $\text{H}_2\text{O}_2$  при постоянном количестве воды



**Рис. 2.** Спектры  $^{31}\text{P}$  ЯМР ВМУ образцов титансиликалита-1, нормированных на 1 мг образца. В скобках указана конверсия пероксида водорода для данного образца

*Изучение фазового состава и морфологии образцов титансиликалита-1 выполнено при финансовой поддержке национального проекта «Наука и университеты».*

## Литература

- [1] Russo V. et al. Chemical and technical aspects of propene oxide production via hydrogen peroxide (HPPO process) //Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2013. – Vol. 52. – №. 3. – P. 1168-1178.
- [2] Taramasso M., Perego G., Notari B. Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides: пат. 4410501 США. – 1983.

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $GdMn_xFe_{1-x}O_3$ В МОДИФИЦИРОВАННОМ $CO_2$ -СИНТЕЗЕ ФИШЕРА-ТРОПША

**Никонов Р.А.<sup>1</sup>, Шешко Т.Ф.<sup>1</sup>, Крючкова Т.А.<sup>1</sup>, Чередниченко А.Г.<sup>1</sup>,  
Зверева И.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы,  
Москва, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Институт  
химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: 1032216569@pfur.ru

Одной из основных инициатив по борьбе с изменением климата является использование  $CO_2$  в качестве ресурса вместо отходов. В этом отношении термokatалитическое гидрирование  $CO_2$  в химические вещества с высокой добавленной стоимостью является многообещающим процессом. Среди продуктов этой реакции (спирты, алканы, олефины или ароматические соединения) легкие олефины интересны, поскольку они являются строительными блоками для производства полимеров, а также других важных химических веществ. Олефины в основном производятся из источников ископаемого топлива, но растущий спрос на пластмассы усиливает необходимость разработки более устойчивых путей синтеза. Одним из наиболее перспективным методом прямого гидрирования  $CO_2$  в легкие олефины является модифицированный синтез Фишера-Тропша. В подавляющем большинстве каталитических систем, используемых в современной химической промышленности, основными компонентами являются смешанные оксиды металлов. Получение специально разработанных смешанных оксидов, способных выполнять сложные функции, остаётся одной из основных тем исследований в области гетерогенного катализа. Реализация комплексных ка-



талитических реакций требует применения полифункциональных катализаторов, обладающих соответствующими поверхностными и морфологическими свойствами. Обширный опыт, накопленный в исследованиях гетерогенного катализа, может быть успешно использован при проектировании катализаторов и разработке новых высокоэффективных материалов [1-3].

Катализаторы на основе перовскитов  $\text{GdMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,2; 0,5; 0,8; 1$ ) были синтезированы с применением золь-гель технологии. Для анализа структуры и морфологии использовались рентгеноструктурный анализ и ИК-спектроскопия. Для определения степени окисления Fe и Mn был применён метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Также была оценена кислородная нестехиометрия и исследованы кислотно-основные свойства поверхности перовскита. Комплекс физико-химических методов исследования показал, что все образцы могут работать в широком диапазоне температур без потери активности и практически не подвержены карбонизации поверхности. Их фазовый состав и морфология поверхности остаются неизменными в ходе каталитических процессов.

Эффективность перовскитных катализаторов  $\text{GdMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  с различными уровнями замещения марганца была оценена в процессе превращения диоксида углерода в легкие олефины с использованием синтеза Фишера-Тропша. Тестирование каталитической активности проводили в проточном режиме при подаче реакционной смеси ( $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:2$ ) со скоростью 1.5 л/ч в диапазоне температур 523-708 К. Анализ реакционной смеси проводился хроматографическим методом. Было установлено, что варьирование состава катализаторов приводило к изменению количественного соотношения продуктов реакции. Так, при использовании в качестве катализатора  $\text{GdFeO}_3$  содержание метана и легких олефинов в реакционной смеси при  $T=723$  К составляло 47 % и 39 % соответственно, а на сложных оксидах с частично или полностью замещенным железом на марганец содержание продуктов снижалось, достигая значений 19 % метана и 30 % олефинов при использовании  $\text{GdMnO}_3$ , при этом уменьшалась и конверсия  $\text{CO}_2$ . Следует отметить, что при проведении реакции на  $\text{GdFeO}_3$  в продуктах среди олефинов преобладал этилен и практически отсутствовал бутилен, а на образцах с марганцем в катионной подрешетке перовскита количество бутилена было сопоставимо с количеством этилена. Образцы продемонстрировали высокую каталитическую эффективность при гидрировании модельного биосинтез-газа до легких углеводородов. Увеличение содержания диоксида углерода в реакционной смеси до соотношения  $\text{CO}_2/[\text{CO}+\text{CO}_2]=0,5$  подавляло образование метана и способствовало получению легких олефинов. Гидрирование  $\text{CO}_2$  протекало в две стадии: реакция обратной реакции сдвига водяного пара с образованием CO, за которой следовало гидрирование CO с получением олефинов и парафинов. Установлено, что для всех ис-

следованных систем под действием реакционной среды происходит активацией каталитических центров поверхности и их дальнейшая стабилизация. Тандемный эффект Fe-Mn приводил к повышению селективности по легким олефинам. Полученные результаты дают ценную информацию для разработки эффективных биметаллических катализаторов гидрирования биосинтез-газа.

### Литература

- [1] J. Zhang, S. Lu, X. Su, S. Fan, Q. Ma, T. Zhao, J. CO<sub>2</sub> Util. 2015, 12, 95–100.
- [2] P. Zhai, C. Xu, R. Gao, X. Liu, M. Li, W. Li, X. Fu, C. Jia, J. Xie, M. Zhao, et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 9902–9907.
- [3] H. Wang, Y. Yang, J. Xu, H. Wang, M. Ding, Y. Li, J. Mol. Catal. A Chem. 2010, 326, 29–40.

## ГИДРИРОВАНИЕ ФУРФУРОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РУТЕНИЙ СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ ЦЕОЛИТОВ

**Никошвили Л.Ж., Григорьев М.Е., Викторова Д.Д., Лисичкин Д.Р.,  
Матвеева В.Г.**

*Тверской государственный технический университет, Россия, Тверь*

*E-mail: nlinda@science.tver.ru*

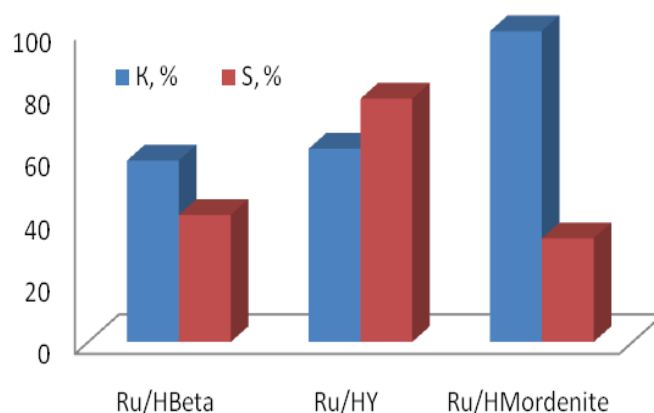
В настоящее время значительное внимание уделяется лигниноцеллюлозной биомассе в качестве возобновляемого и дешевого источника сырья для получения промышленно ценных химических соединений. Среди них большое значение имеет фурфурол (ФФ) – основной субстрат в синтезе тетрагидрофурфурилового спирта, пентан- и гександиолов, метилфуранов, фурфурилового спирта (ФС) – на производство которого уходит более 50 % производимого ФФ. Это обусловлено тем, что ФС используется в получении фурановых смол, клеев, пластификаторов, служит в качестве разбавителя для эпоксидной смолы и модификатора для фенольных смол [1].

ФС синтезируют гидрированием ФФ с использованием различных каталитических систем на основе металлов (Pt, Ru, Ni, Cu и др.). Процесс не всегда протекает с высокой селективностью по ФС. Это обусловлено не только высокой реакционной способностью молекулы ФФ, природой ка-

талитически активного металла, но и характеристиками используемого носителя [2]. Наличие в составе носителя кислотно-основных центров может сильно повлиять на активность катализатора из-за их взаимодействия с полярными С=О-связями. Так, например, использование в гидрировании ФФ до ФС цеолита ZSM-5 в качестве носителя каталитически активных частиц способствовало адсорбции и активации водорода (участвует поверхность цеолита, ее структура), а также влияло на адсорбцию молекул ФФ [3]. Учитывая, что цеолиты часто используются для проведения различных химических процессов, включая гидрирование, то актуальным является использование различных типов цеолитов для получения катализаторов гидрирования ФФ.

В настоящей работе в качестве носителей каталитически активного металла – Ru – были использованы различные типы цеолитов: HY, HBeta, HMordenite. Полученные методом пропитки катализаторы (Ru(4,0 %)/HY, Ru(3,8 %)/HBeta и Ru(4,9 %)/HMordenite) были протестированы в реакции гидрирования ФФ при следующих условиях: 0,1 г катализатора, 1 мл ФФ, растворитель – изопропанол, температура 150 °С, парциальное давление водорода 50 атм, время реакции 120 мин. Следует отметить, что все катализаторы были протестированы в реакции гидрирования ФФ как в исходной форме, так и после предварительной обработки в токе водорода при 300 °С в течение 2 ч.

В ходе экспериментов было установлено, что из представленных рутениевых катализаторов Ru/HMordenite обеспечивает наиболее высокую конверсию ФФ (K, %) (рисунок 1). Однако селективность по ФС (S, %) в случае Ru/HMordenite составила порядка 33 %. Наиболее высокая селективность (77,7 %) наблюдалась в присутствии Ru/HY.



**Рис. 1.** Влияние типа цеолита на конверсию ФФ и селективность по ФС

Предварительная обработка водородом позволила увеличить активность всех каталитических систем (конверсия ФФ составила 100 %). Кроме того, обработка водородом заметно отразилась на селективности по ФС. Наименьшее значение селективности (1,6 %) было получено в присутствии катализатора Ru/HY. В случае Ru/HMordenite селективность после восстановления, наоборот, возросла с 33 % до 89,4 %. Таким образом, было показано, что тип цеолита, как и предварительная обработка катализатора оказывают существенное влияние на активность и селективность каталитической системы – это может служить основой для синтеза катализаторов с заданными свойствами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-79-00009)*

### **Литература**

- [1] *Sitthisa S., Sooknoi T., Ma Y., et al. // J. Catal. 2011. V. 277. P. 1.*
- [2] *Yi Z., Xu H., Hu D., Yan K. // J. Alloys Compd. 2019. V. 799. P. 59.*
- [3] *Chai Y., Liu S., Zhao Z.-J., et al. // ACS Catal. 2018. V. 8. P. 8578.*

## **ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПОВЕДЕНИЕ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА СШИТЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ, В РЕАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЛКИНОЛОВ**

**Никошвили Л.Ж., Кунарева А.А., Бахвалова Е.С., Быков А.В.,  
Сидоров А.И.**

*Тверской государственный технический университет, Россия, Тверь*

*E-mail: nlinda@science.tver.ru*

Гидрирование – одна из наиболее важных реакций в различных отраслях промышленности – от тонкой химии и фармацевтики до производства продуктов питания. Селективное каталитическое гидрирование алкинолов используется в производстве душистых веществ и биологически активных добавок, а также в синтезе лекарственных препаратов и жирорастворимых

витаминов. В качестве металла-катализатора данной реакции наибольшее распространение нашел палладий. При этом достижение высокой селективности наряду с высокой активностью все еще является актуальным [1, 2]. Чтобы повысить селективность по алкену часто используются модификаторы: свинец и висмут [3, 4], хинолин [5], нитрилы, алифатические и ароматические амины [6]. Кроме того, щелочные металлы могут служить в качестве промоторов Pd-содержащих катализаторов гидрирования [7]. Однако даже с применением неорганических или органических модификаторов селективность в реакции гидрирования терминальных алкинов редко превышает 95-97 % при 100 % конверсии [8]. Ранее нами было показано [9, 10], что применение в качестве носителя коммерческого сверхсшитого полистирола позволяет синтезировать катализаторы, содержащие наночастицы Pd диаметром порядка 3-4 нм, сформированные *in situ*, которые в реакции гидрирования 2-метил-3-бутин-2-ола (МБИ) позволяют достичь селективности по отношению к 2-метил-3-бутен-2-олу (МБЕ) до 97 % при 100 % конверсии МБИ.

В рамках данной работы была синтезирована серия палладиевых катализаторов (содержание Pd 1 масс.%), нанесенных на аморфные пористые ароматические полимеры, полученные одностадийной сшивкой различных мономеров (нафталина, 1-нафтола, фенантрена, индола, карбазола и т.п.) по реакции Фриделя-Крафтса с применением метилаля в качестве внешнего сшивающего агента и безводного  $\text{FeCl}_3$  в качестве катализатора сшивания. Полученные катализаторы были протестированы в реакции селективного гидрирования МБИ до МБЕ при атмосферном давлении водорода. В ходе экспериментов варьировались следующие условия: тип реактора (реактор качания или реактор перемешивания), природа растворителя (изопропанол, толуол, н-бутанол, декалин) и температура (от 40°C до 90°C). Было установлено, что применение палладиевых катализаторов, нанесенных на аморфные пористые ароматические полимеры, позволяет достичь 95-96 % селективности по МБЕ при практически полной конверсии МБИ в отсутствие дополнительных модификаторов и независимо от природы растворителя, что делает данные катализаторы перспективными для дальнейшего исследования. Однако при этом было обнаружено, что способ перемешивания в комбинации с природой растворителя играют главную роль с точки зрения обеспечения высокой активности в случае гидрирования при атмосферном давлении молекулярного водорода.

Влияние растворителя складывается из нескольких факторов. С одной стороны при определенной температуре пары растворителя способны вытеснять водород из реакционного объема, препятствуя его диффузии в жидкую фазу. Другим фактором, обуславливающим влияние природы растворителя, может быть различная растворимость водорода: слишком

низкая растворимость водорода может приводить к лимитации суммарной скорости процесса скоростью подвода водорода к катализатору. Еще одним влияющим параметром может быть диэлектрическая постоянная растворителя, и ранее нами уже наблюдались определенные зависимости скорости гидрирования МБИ от диэлектрической постоянной [11]. Однако наиболее вероятным объяснением наблюдаемых различий в скоростях гидрирования при использовании различных растворителей следует считать адсорбционную способность растворителя на наночастицах металла-катализатора. Таким образом, в рамках данной работы также было проведено квантово-химическое моделирование с применением метода DFT для определения энергий адсорбции выбранных растворителей на частицах палладия.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 25-73-20071)*

### Литература

- [1] *Li X.-T., et al. // Chin. J. Catal. 2022. V. 43. P. 1991.*
- [2] *Alaqarbeh M., Adil S.F., Ghrear T., et al. // Catalysts. 2023. V. 13. P. 1343.*
- [3] *Albers P.W., et al. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 24485.*
- [4] *Cherkasov N., et al. // Appl. Catal. A: Gen. 2015. V. 497. P. 22.*
- [5] *Huang L., et al. // Mol. Catal. 2020. V. 488. P. 110923.*
- [6] *Garcia P.E., et al. // Catal. Today. 2011. V. 164. P. 548.*
- [7] *Bogdan V.I., et al. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 462.*
- [8] *Ren Z., et al. // J. Colloid Interface Sci. 2024. V. 653, Part A. P. 39.*
- [9] *Nikoshvili L.Zh., et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V. 56. P. 13219.*
- [10] *Nemygina N.A., et al. // Top. Catal. 2016. V. 59. P. 1185.*
- [11] *Nikoshvili L., et al. // Catal. Today. 2015. V. 241, Part B. P. 179.*



## **КЕРАМИЧЕСКИЕ БЛОЧНО-ЯЧЕИСТЫЕ КОНТАКТНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ДЛЯ СОРБЦИОННО- КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ ОКСИДОВ АЗОТА**

**Обухов Е.О., Соколова А.Н., Грунский В.Н., Гаспарян М.Д.**

*ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет  
им. Д.И. Менделеева, 125047. Миусская пл. 9, г. Москва, Россия*

*E-mail: NITRO2359@yandex.ru.*

Для очистки газовых смесей от  $\text{NO}_x$  применяли систему из двух последовательно установленных блочных контактных элементов, имеющих универсальную керамическую основу из высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ), синтезированную методом дублирования матрицы из ретикулированного пенополиуретана по шликерной технологии [1]. В качестве инертного наполнителя шликера использовался электроплавленный корунд, основное связующее – полуфарфоровая гранулированная керамическая масса на основе оксидов алюминия и кремния. На керамическую основу для развития поверхности методом пропитки гидрозолеом оксида алюминия с последующей термообработкой наносится промежуточная активная подложка из  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Первый блок имеет финишное каталитически-активное покрытие из диоксида церия, полученное многократной пропиткой раствором нитрата церия с последующим прокаливанием, второй блок имеет сорбционно-активное покрытие из оксида бария, нанесенного по аналогичной методике из раствора нитрата бария.

Назначение первого блока – каталитическое окисление  $\text{NO}$  и частичная хемосорбция образующегося  $\text{NO}_2$  [2], второго – хемосорбция  $\text{NO}_2$  с образованием нитрата бария [3]. Результаты исследований и условия проведения экспериментов с контактными элементами выбранных оптимальных составов представлены в таблице 1. Газом-носителем являлся азот с объемным расходом – 1,5 л/мин.

Наибольшая эффективность сорбционно-каталитической очистки для обоих пар блоков приведенных в таблице составов, определяемая отношением разности конечной и начальной концентрации  $\text{NO}$  к начальной ( $\Delta C/C_0$ ), наблюдается при проведении процесса при температуре 500°C. В данном случае достигается практически полная конверсия по  $\text{NO}$  и хемосорбция образующихся  $\text{NO}_2$ .

**Таблица 1.** Сорбционно-каталитическая очистка смеси газов  $\text{NO}+\text{NO}_2+\text{N}_2$ 

Температура, °C	$C_{\text{нач}} \text{ NO},$ мг/м <sup>3</sup>	$C_{\text{кон}} \text{ NO},$ мг/м <sup>3</sup>	$\Delta C/C_0$ %	$C_{\text{нач}} \text{ NO}_2,$ мг/м <sup>3</sup>	$C_{\text{кон}} \text{ NO}_2,$ мг/м <sup>3</sup>	$\Delta C/C_0$ %
I блок – $\text{CeO}_2$ (18 %)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (11 %)/ВПЯМ + II блок – $\text{BaO}$ (12 %)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (12 %)/ВПЯМ						
300	1570	870	44,6	4	0	100
400	1660	220	86,7	4	0	100
500	1630	10	99,4	4	0	100
I блок – $\text{CeO}_2$ (14 %)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (12 %)/ВПЯМ + II блок – $\text{BaO}$ (10 %)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (11 %)/ВПЯМ						
300	1650	650	60	2	0	100
400	1780	670	62	1	0	100
500	1650	20	98,8	3	0	100

### Литература

- [1] Грунский В.Н., Беспалов А.В., Гаспарян М.Д., и др. Огнеупоры и техническая керамика. 2012. № 4-5. С. 45-48.  
 [2] Mashida M., Murata Yu., Kishikawa K. & oth. Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 4489-4494.  
 [3] Weiss B.M., Caldwell K.B., Iglesia E. Journ. Phys. Chem. 2011. V. 115. P. 6561–6570.

## ПОЛУГИДРИРОВАНИЕ 2-МЕТИЛ-3-БУТИН-2-ОЛА НА ПЛЕНКАХ $\text{PdAg/TiO}_2$ И $\text{PdZn/TiO}_2$ В МИКРОКАПИЛЛЯРНОМ РЕАКТОРЕ: ВЛИЯНИЕ СОСТАВА АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА И УСЛОВИЙ АКТИВАЦИИ

**Охлопкова Л.Б.<sup>1</sup>, Просвирин И.П.<sup>1</sup>, Хайрулин С.Р.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт катализа имени Борескова СО РАН, Россия, Новосибирск

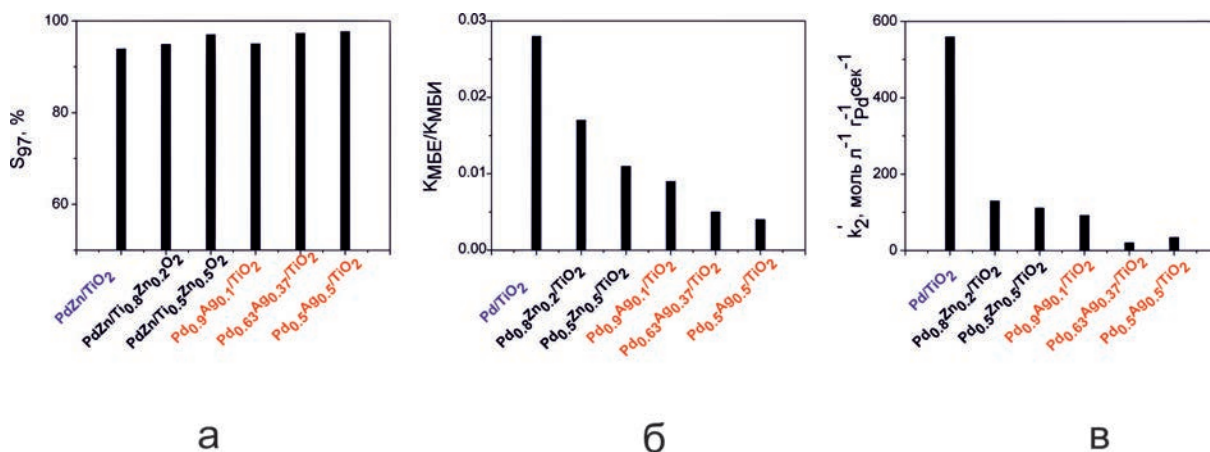
E-mail: mila65@catalysis.ru.

В настоящее время полугидрированию алкиновых спиртов в алкеновые уделяется значительное внимание исследователей, поскольку растет спрос на енолы в производстве ароматизаторов, фармацевтических препаратов и отдушек. Концепция «нанесенных одноатомных катализаторов» и «одноатомных сплавов» была предложена для улучшения каталитической се-

лективности путем ингибирования полного гидрирования и одновременного увеличения эффективности. Когда атомы металла изолированы друг от друга атомами другого металла, структура каталитических центров и электронная структура активного металла модифицируются. Биметаллические композиции Pd–Zn и Pd–Ag являются эффективными катализаторами для селективного гидрирования терминальных и внутренних алкинов [1, 2]. Учитывая растущий спрос на енолы, исследователи в последнее время сосредоточились на разработке технологии их непрерывного производства, в частности в микрореакторах [3]. Для достижения высокой селективности обычно применяют настройку электронной и поверхностной структуры сплавных ансамблей, являющихся активным компонентом каталитических покрытий на внутренней поверхности капиллярного микрореактора. Одним из эффективных способов управления составом, структурой активных центров и каталитическими свойствами твердых растворов является подбор оптимального соотношения компонентов и условий активации [4]. Данная работа посвящена сравнительному исследованию биметаллических каталитических пленок для полугидрирования 2-метил-3-бутин-2-ола в микрокапиллярном реакторе, а также влиянию состава активного компонента и условий его активации для установления оптимального состава и структуры активных, селективных и стабильных покрытий.

Биметаллические наночастицы (НЧ)  $\text{Pd}_x\text{Zn}_{1-x}$  и  $\text{Pd}_x\text{Ag}_{1-x}$  с различными молярными соотношениями Pd/Zn и Pd/Ag были получены полиольным методом. Для синтеза катализаторов и покрытий Pd-Zn/TiO<sub>2</sub> и Pd-Ag/TiO<sub>2</sub> была использована темплатная золь-гель технология. Структурные свойства биметаллических катализаторов были охарактеризованы с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, рентгеновской дифракции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Средний размер частиц  $\text{Pd}_x\text{Ag}_{1-x}$  и  $\text{Pd}_x\text{Zn}_{1-x}$  находился в диапазоне от 4 до 8 нм и от 1.9 до 3.1 нм, соответственно. Рентгеновские дифракционные картины  $\text{Pd}_x\text{Ag}_{1-x}$  НЧ соответствуют твердому раствору при всех соотношениях Pd/Ag. Внедрение в матрицу и восстановление при 473 К способствует спеканию биметаллических  $\text{Pd}_x\text{Ag}_{1-x}$  НЧ до размера 10 нм и сегрегации на поверхность НЧ основного компонента. Морфология коллоидов  $\text{Pd}_x\text{Zn}_{1-x}$  зависит от молярной доли металлов. В образцах, содержащих высокие доли цинка ( $x = 0.2\text{--}0.33$ ), можно было наблюдать присутствие фазы ZnO. Средний размер PdZn наночастиц увеличивается от 1.9 нм в коллоиде, до 6.5 нм в конечных катализаторах и до 14.6 нм с ростом температуры восстановления в H<sub>2</sub> от 523 К до 773 К. При высоком содержании Zn ( $x = 0.2$ ) большая часть фазы ZnO переходит в биметаллические фазы с высокой долей Zn после восстановления при 773 К.

Для исследования активности образцов в микрокапиллярном реакторе  $\text{Pd}_x\text{Ag}_{1-x}$  и  $\text{Pd}_x\text{Zn}_{1-x}$  НЧ внедряли в золь  $\text{TiO}_2$  и наносили на внутреннюю поверхность кварцевого микрокапилляра. Добавление серебра повысило селективность образования енола при соотношении  $0.5 \leq x \leq 0.9$ , но снизило активность и селективность катализатора при соотношении  $x = 0.33$ . Добавление Zn при  $x = 0.8$  и 1 улучшает селективность МБЕ (Рис. 1а). Более высокая селективность реакции ( $S_{97}$ ) при конверсии 97 % на биметаллических пленках может быть объяснена снижением соотношений между константами адсорбции  $K_{\text{МБЕ}}/K_{\text{МБИ}}$  (Рис. 1б) и уменьшением констант скорости гидрирования МБЕ (Рис. 1в) с ростом содержания второго металла. Этот результат объясняется разбавлением палладиевых активных центров Ag и Zn и модификацией электронных свойств Pd.



**Рис. 1.** Каталитические и кинетические параметры реакции гидрирования МБИ на пленках  $\text{Pd}_x\text{Ag}_{1-x}/\text{TiO}_2$  и  $\text{Pd}_x\text{Zn}_{1-x}/\text{TiO}_2$ .  $S_{97}$  (а),  $K_{\text{МБЕ}}/K_{\text{МБИ}}$  (б), (в)

Для достижения высокой активности и селективности биметаллические пленки должны быть предварительно обработаны в атмосфере водорода, а оптимальная температура восстановления PdAg пленок ниже, чем для монометаллических катализаторов и PdZn (473 К и 573 К, соответственно). Для PdZn пленок возможна регенерация активного центра после восстановления при 573 К. Оптимизированные каталитические покрытия  $\text{PdZn}/\text{TiO}_2$  и  $\text{PdAg}/\text{TiO}_2$  продемонстрировали высокую стабильность в течение 112 часов. Разработанные каталитические покрытия пригодны для промышленного селективного полугидрирования алкинолов при производстве витаминов и продуктов тонкой химии в микрокапиллярном реакторе.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (Проект FWUR-2024-0033).*

## **Литература**

- [1] *Chen X., Shi C., Wang X.B., Li W.Y., Liang C. // Commun. Chem. 2021. V. 4. P. 1-11.*
- [2] *Mashkovsky I.S., Markov P.V., Rassolov A.V., Patil E.D., Stakheev A.Y. // Russ. Chem. Rev. 2023. V. 92.*
- [3] *Tanimu A., Jaenicke S., Alhooshani K. // Chem. Eng. J. 2017. V. 327. P. 792–821.*
- [4] *Sales E.A., Benhamida B., Caizergues V., Lagier J.P., Fiévet F., Bozon-Verduraz F. // Appl. Catal. A Gen. 1998. V. 172 P. 273–283.*

# **ВЛИЯНИЕ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ СИЛИКАЛИТА-1 НА СИНТЕЗ $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМА ЧЕРЕЗ ПЕРЕГРУППИРОВКУ БЕКМАНА**

**Орехов Я.Д., Енбаев З.С., Попов А.Г.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Россия, Москва*

*E-mail: orekhov.jaroslav@gmail.com*

В настоящее время  $\epsilon$ -капролактамы остаются критически важным промышленным сырьём для производства нейлона-6 и ряда других синтетических полимеров. Традиционные гомогенные процессы перегруппировки Бекмана, основанные на использовании концентрированной серной кислоты, обладают рядом серьёзных недостатков: образование сульфата аммония как побочного продукта, необходимость нейтрализации реакционной смеси и связанные с этим экологические и экономические издержки [1]. В качестве альтернативного подхода предлагается использование гетерогенных катализаторов, среди которых особое внимание привлекает силикалит-1 топологии MFI. Установлено, что каталитическая активность силикалита-1 обусловлена наличием точечных дефектов в его структуре [2], поэтому целью данной работы являлось определение влияния точечных дефектов на каталитические свойства силикалита-1. В данной работе были



исследованы три типа точечных дефектов: терминальные силаноли, внутренние силаноли и силанольные гнёзда (рис. 1).

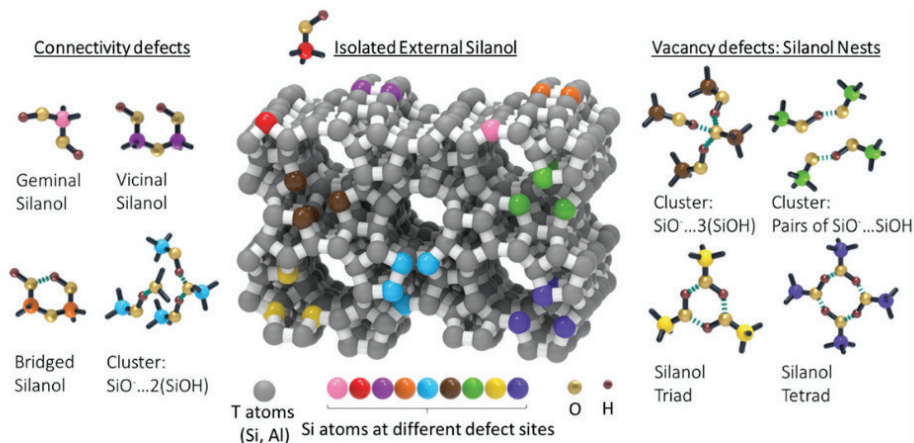


Рис. 1. Типы точечных дефектов в структуре топологии MFI [3]

Для решения поставленной задачи была приготовлена серия катализаторов (рис. 2). Исходный образец силикалита-1 был получен гидротермальным синтезом реакционного геля (отношение тетраэтилортосиликата к гидроксиду тетра-н-пропиламмония TEOS : ТРАОН = 1 : 0.2) при 170 °С на протяжении 24 часов с последующим прокаливанием при 550 °С в течение суток. Затем была получена серия образцов методом постсинтетической обработки полученного силикалита фторидом аммония (четыре образца «S-1F») или ТРАОН (один образец «S-1 ТРАОН 0.25eq»).

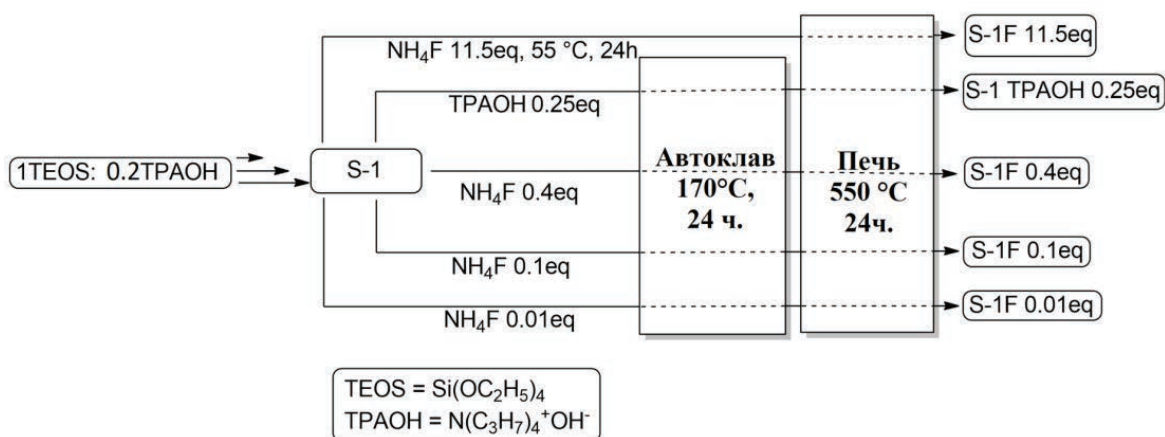


Рис. 2. Схема постсинтетических обработок



Фазовый состав образцов подтверждали методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре TD-3700. Исследование морфологии частиц производили на растровом электронном микроскопе SEM-69-LV. Установлено, что размер кристаллов в среднем составляет  $195 \pm 50$  нм, хотя обработка ТРАОН немного уменьшила размер кристаллов до  $171 \pm 61$  нм. Удельные поверхности и объём пор образцов были измерены с помощью метода низкотемпературной сорбции азота при 77 К (метод БЭТ, сорбтометр ASAP-2020, Micromeritics, США). Показано, что образец «S-1 ТРАОН 0.25 eq» показал самую высокую удельную площадь среди всех образцов –  $370 \text{ м}^2/\text{г}$  и объём микропор  $0.10 \text{ см}^3/\text{г}$ . Дефектность структуры образцов была также изучена методом ИК-спектроскопии. Обнаружено, что образец «S-1 ТРАОН 0.25eq» обладает большей среди всех образцов концентрацией дефектов типа силанольных гнёзд (широкая полоса при  $3500 \text{ см}^{-1}$ , рис. 3) при сопоставимой концентрации терминальных и внутренних силанолов.

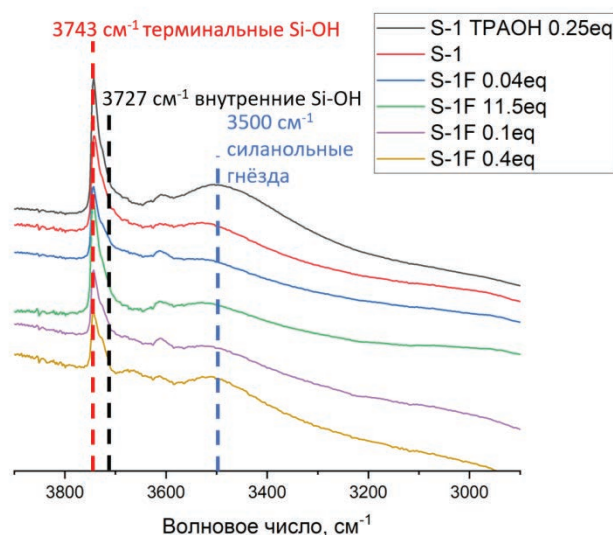
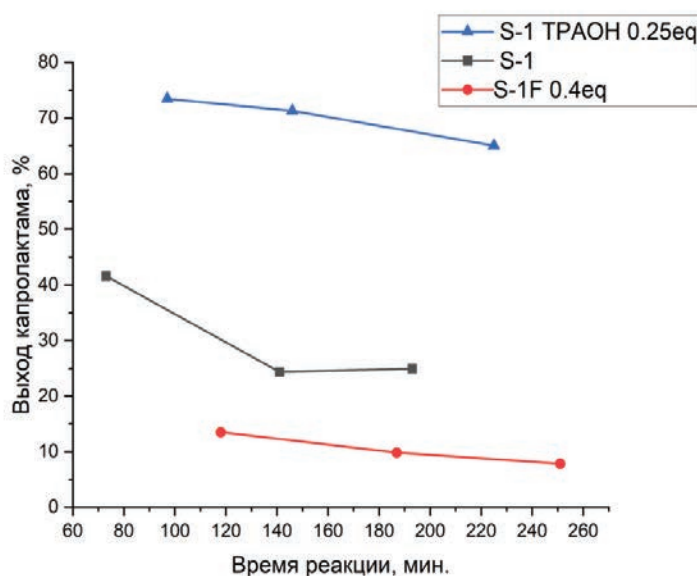


Рис. 3. Спектры ИК поглощения образцов.

Для исследования влияния дефектности на каталитическую активность были проведены каталитические испытания в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора (УлКат-1, Россия). В реактор помещали образец силикалита, через который при  $350^\circ\text{C}$  пропускали газопаровую смесь азота, метана и возогнанного раствора оксима циклогексанона в толуоле. Каталитическую активность сравнивали для трёх образцов – «S-1F 0.4eq», «S-1» и «S-1 ТРАОН 0.25eq» (рис. 4). Образец «S-1 ТРАОН 0.25eq» показал наилучшую каталитическую активность с выходом по  $\epsilon$ -капролактаму в диапазоне  $65 \div 75\%$ .



**Рис. 4.** Зависимость выхода реакции по  $\epsilon$ -капролактаму от времени с начала подачи реагентов для разных образцов.

Таким образом, было установлено, что конверсия оксима циклогексано-на зависит от концентрации силанольных гнёзд в образцах силикалита-1. Однако результаты каталитических испытаний показали не только разную активность образцов, но и разные профили падения конверсии, поэтому предметом дальнейших исследований будет определение влияния точечных дефектов на скорость и механизмы дезактивации микропористых кремнезёмов.

*Изучение фазового состава и морфологии образцов силикалита-1 выполнено при финансовой поддержке национального проекта «Наука и университеты».*

## Литература

- [1] Kumar R. *et al.* An overview of caprolactam synthesis // *Catalysis Reviews*. 2019. V. 61. №. 4. P. 516-594.
- [2] Ichihashi H., Sato H. The development of new heterogeneous catalytic processes for the production of  $\epsilon$ -caprolactam // *Applied Catalysis A: General*. 2001. V. 221. №. 1-2. P. 359-366.
- [3] Medeiros-Costa I. C. *et al.* Silanol defect engineering and healing in zeolites: opportunities to fine-tune their properties and performances // *Chemical Society Reviews*. 2021. V. 50. №. 19. P. 11156-11179.

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КАТАЛИЗЕ

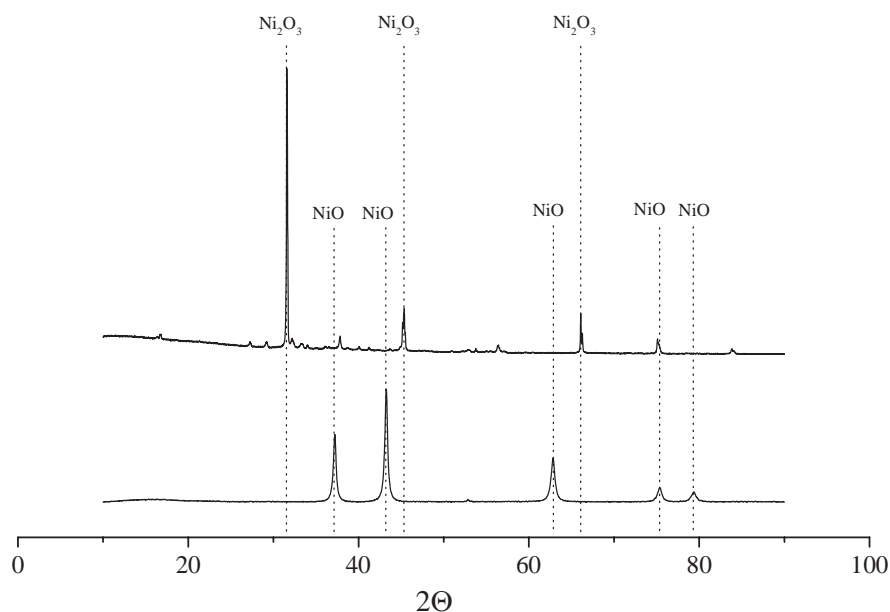
Осадчая Т.Ю., Никитин К.А., Афинеевский А.В.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, г. Иваново, E-mail: kirillnikitin09@gmail.com

Современная каталитическая промышленность основывается на большом количестве переходных металлов, одним из которых является никель. Данный металл весьма прочно зарекомендовал себя, как катализатор для различных химических процессов благодаря своим переменным степеням окисления. Так же стоит отметить, что основная форма, в которой применяется данный металл как катализатор – это  $\text{NiO}$ . Это связано с тем, что безводная форма данного металла при нагревании стремится к более устойчивому состоянию  $\text{Ni}^{2+}$ . Однако существует еще одна трудно синтезируемая форма оксида никеля  $\text{Ni}^{3+}$ , которая в перспективе может обладать полезными свойствами для получения каталитических систем.

Синтез чистого  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  включает быстрое конкурентное окисление прекурсора никеля. Для синтеза наночастиц  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  использовались следующие исходные материалы:  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (гексагидрат нитрата никеля(II)),  $\text{NaOH}$  (гидроксид натрия) и  $\text{NaClO}$  (гипохлорит натрия). Методика синтеза заключалась в непрерывном окислении раствора гексагидрата нитрата никеля(II) щелочным раствором гипохлорита натрия. Процедура проводилась следующим образом: щелочной раствор гипохлорита добавляли по каплям при постоянном перемешивании к раствору, содержащему прекурсор никеля. Перемешивание продолжали в течение 30 минут до образования чёрного осадка, который формировался в виде хлопьев практически сразу после добавления гипохлорита. Осадок отделяли фильтрацией, после чего высушивали для получения серовато-чёрного порошка гидратированного оксида никеля(III) ( $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ). Далее порошок обрабатывали раствором гипохлорита натрия при непрерывном перемешивании в течение часа до образования суспензии. Суспензию оставляли до полного прекращения выделения газовых пузырьков и формирования на дне сосуда тёмно-чёрного осадка. Полученный осадок промывали небольшим количеством раствора гипохлорита, центрифугировали при 4000 об/мин, отделяли и высушивали в потоке горячего воздуха. В результате получали кристаллы чистых наночастиц оксида никеля(III) ( $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ).

Для верификации данных был произведен рентгенофазовый анализ полученных образцов наночастиц оксида никеля(III) ( $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ) представленных на рисунке 1.



**Рис. 1.** Сравнительный рентгенофазовый анализ кристаллитов  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiO}$

В ходе эксперимента нами были получены наночастицы оксида никеля(III) ( $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ). Полученные частицы оксида никеля(III) имели размер 34,2 нм, что согласуется с литературными данными [1].

Таким образом, чистые наночастицы оксида никеля III получаются мягким, экологически чистым процессом при комнатной температуре. Исследования частиц  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  включали фазовый состав поверхности, адсорбционные свойства по отношению к водороду и органическим соединениям с различными функциональными группами.

*Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда №25-23-20064. Работа согласована с планом НИР Научного совета РАН по физической химии на 2025 год.*

### Литература

- [1] Dey S., Bhattacharjee S., Chaudhuri M.G., Bose R.S., Halder S., Ghosh C. Kr. Synthesis of pure nickel(III) oxide nanoparticles at room temperature for Cr(VI) ion removal//RSC Adv. 2015. V. 5. P. 54717-54726.

## **ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА НА ВОДОРОД И СЕРУ**

**Паланкеев Т.А.<sup>1</sup>, Манахов А.М.<sup>1</sup>, Алькасим А.С.<sup>2</sup>, Альгамди А.А.<sup>2</sup>**

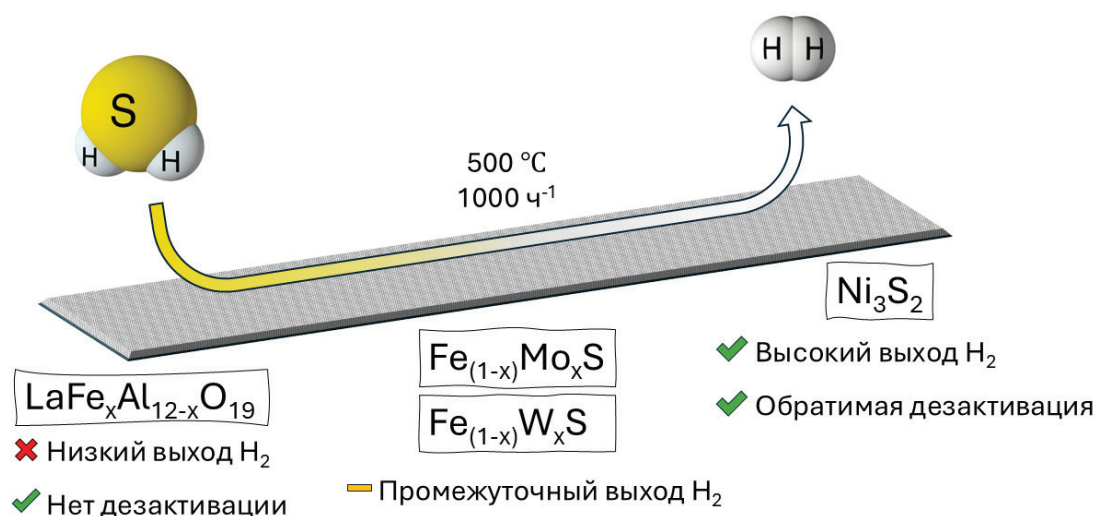
<sup>1</sup>*ООО Арамко Инновейшинз, 117105, Москва, Варшавское ш., д. 9, стр. 1,  
E-mail: timur.palankoev@aramcoinnovations.com.*

<sup>2</sup>*Сауди Арамко, Дахран 31311, Саудовская Аравия*

На сегодняшний день для переработки сероводорода широко применяется процесс Клауса – каталитическое окисление с получением серы. Однако такой подход приводит к потерям ценного водорода в виде воды. В связи с этим, множество исследований посвящено разработке методов разложения сероводорода на молекулярные водород и серу. Наибольшими перспективами обладают термокаталитические подходы в присутствии различных сульфидов, силикатов, алюминатов.<sup>1</sup> Однако одним из значительных барьеров для промышленной реализации такого способа превращения сероводорода является недостаточная согласованность опубликованных экспериментальных данных, что значительно усложняет выбор оптимального катализатора и условий реакции.<sup>2</sup>

Целью данной работы является сравнение выхода водорода в присутствии различных катализаторов, предложенных для разложения  $H_2S$  – сульфидов, допированных сульфидов, гексаалюминатов – при одинаковых условиях реакции, выбранных исходя из анализа условий конверсии сероводорода<sup>3</sup>: 500 °С, проточный реактор со стационарным слоем катализатора, скорость подачи 1000 ч<sup>-1</sup>. Дополнительно образцы исходных и дезактивированных катализаторов были охарактеризованы методами РФА, ПЭМ, РФЭС, ТГА для получения дополнительной информации о маршрутах дезактивации выбранных материалов.

Показано, что выход водорода возрастает при разложении сероводорода в одинаковых условиях для ряда  $LaFe_xAl_{(12-x)}O_{19} < FeS$  допированный Мо  $\approx FeS$  допированный W  $< Ni_3S_2$ , где для последнего образца достигнуто значение выхода 40 %об  $H_2$ . Была изучена дезактивация никелевого катализатора в потоке  $H_2S$ , оптимизирована и экспериментально апробирована методика простой регенерации дезактивированного  $Ni_3S_2$  путем нагрева в потоке инертного газа с получением серы. Полученные данные могут стать основой для создания промышленного катализатора термокаталитического разложения сероводорода на водород и серу.



**Рис. 1.** Сравнительная характеристика эффективности различных испытанных катализаторов разложения сероводорода на водород и серу

## Литература

- [1] Jangam K., Chen Y.Y., Qin I., Fan L. // Chemical Engineering Science. 2021. V. 11. 100105
- [2] Crisci A., Moniri A., Xu Y. // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 1299-1327.
- [3] ZareNezhad B. // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2009. V. 15. P. 143-147.

# СРАВНЕНИЕ ЛИНЕЙНОЙ И НЕЛИНЕЙНОЙ РЕГРЕССИИ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ ПРИ РАСЧЕТЕ ПАРАМЕТРОВ ИЗОТЕРМ СОРБЦИИ

**Панасенко А.Е., Холомейдик А.Н.**

*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Россия, Владивосток*

*E-mail: anik@ich.dvo.ru*

При проведении сорбционных исследований повсеместно встречается задача описания экспериментальных данных с помощью той или иной математической модели. В случае статических экспериментов зависимость величины сорбции от равновесной концентрации сорбата описывается раз-



личными изотермами, а зависимость сорбции от времени – кинетическими кривыми. В динамических (колоночных) экспериментах зависимость выходной концентрации сорбата от времени (или объема элюата) описывается динамической выходной кривой. Если не используются приборы с программным обеспечением, которое решает описание данных автоматически, то перед исследователем встает задача обработки данных вручную.

Описание экспериментальных данных в физико-химическом смысле представляет подбор адекватной модели с определенными физическими принципами и установление ее количественных параметров. Например, модель сорбции Ленгмюра подразумевает монослойную адсорбцию с выходом изотермы на плато при достижении предельной сорбции, а модель Фрейндлиха – полислойную сорбцию без достижения предельной величины сорбции. В математическом отношении описание данных сводится к поиску функции  $f(x, b)$  и наилучших параметров  $b$ , которые будут максимально приближать значения  $f(x, b)$  к фактическим значениям  $y$ . Такой регрессионный анализ может выполняться линейным и нелинейным способом.

Сравнение методов линейной и нелинейной регрессии показывает, что в современных публикациях повсеместно авторы находят параметры уравнений графически, используя линейное выражение уравнений в соответствующих координатах [1–3]. Нелинейная регрессия используется гораздо реже, либо для контроля корректности моделей [4], либо для расчета параметров уравнений [5]. С математической точки зрения оба подхода тождественны и должны приводить к одинаковым результатам. В случае большого ряда качественных экспериментальных точек это действительно так, результаты расчета разными методами близки между собой. Однако реальные экспериментальные данные всегда имеют некоторый разброс, связанный с погрешностями при взвешивании, взятии аликвот, анализом концентраций и т.п. Зачастую исследователю приходится сталкиваться с обработкой данных низкого качества, с небольшим количеством точек и значительным разбросом значений. В этом случае метод линейной регрессии проявляет некоторые недостатки.

Во-первых, линеаризация приводит к повышенной чувствительности результата расчета от выбора экспериментальных точек. Отбрасывание 1-2 экспериментальных точек может изменить определяемый параметр, например,  $A_{\text{пр}}$ , в несколько раз или даже на порядки. В случае линеаризации изотермы по модели Ленгмюра в координатах  $1/A-1/C_p$  особенно большое влияние на линию тренда и величину  $A_{\text{пр}}$  оказывают точки из правой части графика с максимальными значениями  $1/C_p$ . В то же время эти точки лежат в области низких концентраций, далеко от области насыщения и в физическом смысле не должны существенно влиять на величину предельной емкости, которая определяется точками из области высоких концентраций.

Таким образом, при расчете параметров сорбции наблюдается противоречие между математическими и физическими принципами.

В качестве примера ниже приведены полученные авторами данные по сорбции ионов Pb(II) из раствора PbCl<sub>2</sub> синтетическим алюмосиликатом натрия.

**Таблица 1.** Зависимость расчетных параметров сорбции Pb(II) алюмосиликатом натрия от выбора данных и метода обработки (модель Ленгмюра)

Параметр	Линейная регрессия		Нелинейная регрессия	
	Полный набор данных	Первая точка отброшена	Полный набор данных	Первая точка отброшена
$A_{\text{пр}}$ , мг/г	1666.7	666.7	561.6	549.6
$K_L$ , л/мг	0.00774	0.0297	0.050	0.066
$R^2$	<0	0.9288	0.9544	0.9323

Видно, что, во-первых, значение  $R^2$  для нелинейной регрессии выше, чем для линейной, обработка полного набора данных методом линейной регрессии вообще формально приводит к отрицательным значениям  $R^2$ , т.е. некорректна. Во-вторых, линейная регрессия приводит к нереалистичным значениям  $A_{\text{пр}}$  1666.7 мг/г, т.к. один из наиболее эффективных известных сорбентов по отношению к свинцу имеет предельную емкость 612 мг/г [6]. В-третьих, определяемые параметры ( $A_{\text{пр}}$  и  $K_L$ ), в случае линейной регрессии гораздо сильнее подвержены влиянию случайных факторов: отбрасывание одной наименее информативной точки из области низких концентраций меняет значение  $A_{\text{пр}}$  в 2.5 раза. В случае нелинейной регрессии изменение  $A_{\text{пр}}$  при отбрасывании одной точки составляет около 2 %.

Вторым недостатком линейной регрессии является низкая точность определения параметров уравнений в том случае, если прямая линия отсекает на оси ординат очень маленький отрезок. Для повышения точности можно вводить дополнительные коэффициенты, это уменьшает проблему, но не решает ее полностью. В некоторых случаях при линеаризации уравнения Ленгмюра прямая линия пересекает ось ординат ниже нуля, т.е. расчет теряет физический смысл, при этом экспериментальные данные свидетельствуют о нормальном протекании процесса сорбции.

Наконец, для некоторых моделей сорбции параметры вовсе не могут быть найдены графической линеаризацией. Например, уравнение Редлиха-Петерсона включает три математических параметра (предельная емкость  $A_{\text{пр}}$ , константа  $K_{\text{Р-П}}$  и параметр  $\alpha$ ) и не имеет алгебраического решения.

Таким образом, использование нелинейной регрессии при обработке экспериментальных данных по сорбции, по сравнению с традиционно при-

нятой графической линеаризацией, позволяет повысить точность расчетов, их адекватность физическим принципам и расширяет возможности получения достоверной информации при недостаточно высоком качестве исходных данных.

*Исследование выполнено в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН № FWFN(0205)-2022-0002.*

### **Литература**

- [1] Chaudhry S.A., Khan T.A., Ali I. // Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences. 2016. V. 3, № 3. P. 287-300.
- [2] Cherif A., Alzahrani A.Y.A., Hammoudan I., et al. // Materials Today Sustainability. 2023. V. 24. 100508.
- [3] Xiong J., He Y., Cui X., et al. // J Environ Chem Eng. 2023. V. 11. № 5. 110954.
- [4] Mudruk N., Maslova M. // Int J Mol Sci. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), 2023. V. 24, № 9. P. 7903.
- [5] Albadarin A.B., Mo J., Glocheux Y., et al. Preliminary investigation of mixed adsorbents for the removal of copper and methylene blue from aqueous solutions // Chemical Engineering Journal. 2014. Vol. 255. P. 525-534.
- [6] de Pablo L., Chávez M.L., Abatal M. // Chemical Engineering Journal. 2011. Vol. 171, № 3. P. 1276-1286.

## **КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И МЕХАНИЗМ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ АЛЛИЛХЛОРИДА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА НА КАТАЛИЗАТОРЕ TS-1**

**Пастухова Ж.Ю., Брук Л.Г.**

*ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Россия, Москва, E-mail: pastuhova@mirea.ru*

Процесс эпексидирования алкенов играет важную роль в синтезе многих полупродуктов крупнотоннажной химии, в тонком органическом синтезе, а также в производстве фармацевтических препаратов [1–5]. Постоянно появляются новые каталитические системы для процесса эпексидирования олефинов [6–11].

При наличии большого количества публикаций, посвященных разработке новых и улучшению существующих катализаторов, сравнительно немного исследований связано с изучением кинетики и механизма процесса эпоксидирования. В зависимости от типа металлсодержащего активного центра катализатора Ояма выделяет следующие варианты механизмов [12].

Механизм, аналогичный действию кислот Льюиса (схема 1), реализуется при катализе соединениями металлов середины *d*-периодов (например, Mo, V, W, Re) с участием органических пероксидов в качестве окислителей [13]. Механизм включает стадию переноса атома кислорода, соседнего с каталитическим центром ( $\alpha$ -кислород), при этом степень окисления металла остается неизменной.

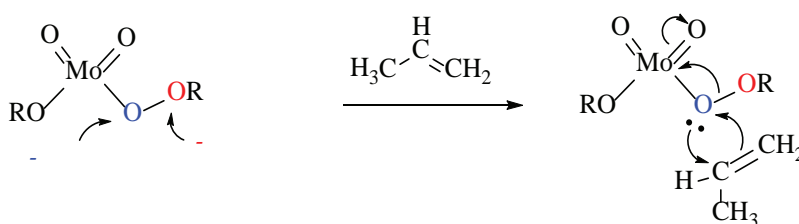


Схема 1. Механизм, аналогичный механизму действия кислот Льюиса

Процесс эпоксидирования на титане с участием пероксида водорода происходит с переносом  $\alpha$ -кислорода, так же, как и в случае катализа соединениями переходных металлов в высоких степенях окисления (Mo, V, W, Re) (схема 2) [14]. Однако в случае Ti переносу кислородного атома способствует наличие в реакционной смеси протонных растворителей, таких как спирты или вода, что делает возможным использование разбавленного пероксида водорода в качестве «зеленого» окислителя процесса.

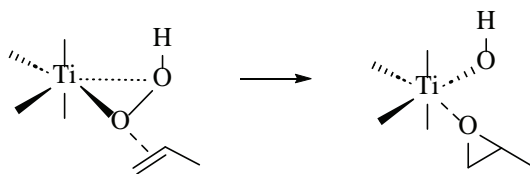
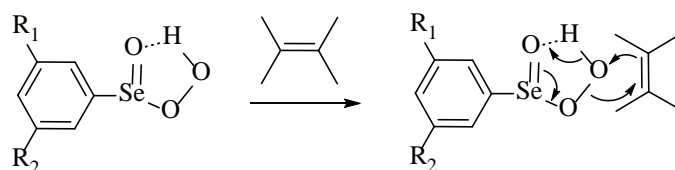


Схема 2. Гидропероксидный механизм эпоксидирования на титансодержащих катализаторах

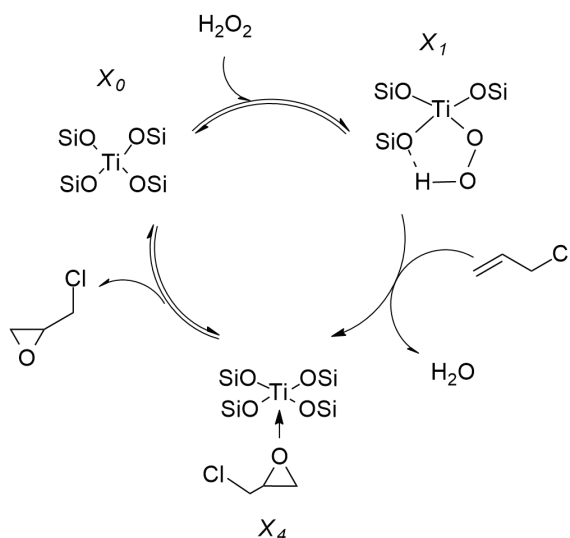
Катализаторы, содержащие в своем составе элементы главных групп, такие как Se, B, As, Al и C, являются эффективными катализаторами эпоксидирования алкенов с участием  $H_2O_2$  и персульфатов в каче-

стве окислителей [15]. В этом случае реализуется механизм с переносом  $\beta$ -кислорода (схема 3).



**Схема 3.** Окисление под воздействием элементов главных групп

Авторами изучена кинетика эпоксидирования аллилхлорида пероксидом водорода на цеолитном катализаторе TS-1. Анализ кинетических закономерностей процесса позволил исключить из рассмотрения только часть гипотетических механизмов, выдвинутых на основе имеющейся физико-химической информации о строении активного центра титансиликалита TS-1. Проведено сравнение особенностей протекания процесса эпоксидирования аллилхлорида с характеристиками эпоксидирования аллилового спирта. Для обеспечения адекватного описания экспериментальных данных необходимо учитывать сильное связывание активных центров катализатора пероксидом водорода и эпихлоргидрином. Адекватной кинетической моделью признан механизм по типу Или–Ридила (схема 4).



**Схема 4.** Предполагаемый механизм (модель Или–Ридила) для процесса эпоксидирования аллилхлорида на катализаторе TS-1

Для дальнейшей дискриминации оставшихся гипотез необходимы дополнительные данные физико-химического или расчетного характера. Другой путь – использование дополнительной информации о кинетике образования побочных продуктов превращения реагентов и эпихлоргидрина.

*Работа выполнена в рамках инициативной тематики (I97-ИТХТ) на средства РТУ МИРЭА с использованием оборудования Центра коллективного пользования (ЦКП) РТУ МИРЭА, получившего поддержку Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения от 01.09.2021 № 075-15-2021-089.*

## Литература

- [1] *Wróblewska A., Fajdek A. // J. Hazard. Mater. 2010. V. 179. № 1. P. 258.*
- [2] *Sonnati M.O., Amigoni S., Tafn de Givenchy E.P., Darmanin T., Choulet O., Guittard F. // Green Chem. 2013. V. 15. № 2. P. 283.*
- [3] *Russo V., Tesser R., Santacesaria E., Di Serio M. // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. P. 1168.*
- [4] *Cucciniello R., Pironti C., Capacchione C., Proto A., Di Serio M. // Catal. Commun. 2016. V. 77. P. 98.*
- [5] *Seiwert J., Leibig D., Kemmer-Jonas U., Bauer M., Perevyazko I., Preis J. et.al. // Macromolecules. 2016. V. 49. № 1. P. 38.*
- [6] *García-Aguilar J., Fernández-Catalá J., Juan-Juan J., Such-Basáñez I., Chinchilla L.E., Calvino-Gómez J.J., Cazorla-Amorós D., Berenguer-Murcia Á. // J. Catal. 2020. V. 386. P. 94.*
- [7] *Salonen P., Schachner J.A., Peuronen A., Lahtinen M., Belaj F., Mösch-Zanetti N.C., Lehtonen A. // J. Mol. Catal. 2023. V. 540. 113034.*
- [8] *He Q., Pu M.-P., Jiang Zh., Wang H., Feng X., Liu X. // J. Am. Chem. Soc. 2023. V. 145. № 28. P. 15611.*
- [9] *Ji S., Cao G.-P., Lv H., Gao P., Wang C.-X. // J. Mol. Catal. 2024. V. 564. 114319.*
- [10] *Gomes D.M., Yao X., Neves P., Pinna N., Russo P.A., Valente A.A. // Catal. Sci. Technol. 2024. V. 14. P. 646.*
- [11] *Курганова Е.А., Фролов А.С., Канаев С.А., Кошель Г.Н., Петухов А.А., Рыбина Г.В., Плахтинский В.В., Кабанова В.С., Смурова А.А. // Тонкие химические технологии. 2023. Т. 18. № 6. С. 505.*
- [12] *Oyama S.T. Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis. Elsevier, The Netherlands. 2008.*
- [13] *Kühn F.E., Scherbaum A., Herrmann W.A. // J. Organomet. Chem. 2004. V. 689. P. 4149.*
- [14] *Clerici M.G., Ingallina P. // J. Catal. 1993. V. 140. P. 71.*
- [15] *Page P.C.B., Barros D., Buckley B.R., Marples B.A. // Tetrahedron: Asymmetry. 2005. V.16. P.3488.*



## **РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ МЕТОДОВ КИСЛОТНОЙ ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИИ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ НА ОСНОВЕ АНТРАЦИТА**

**Петухова Г.А., Шевченко О.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Россия, Москва, E-mail: petukhova\_galina@mail.ru*

Разработка нанопористых функциональных адсорбентов на основе недорогого отечественного сырья для современных высокоэффективных сорбционных технологий, включая очистку техногенных газовых выбросов, сорбционное извлечение благородных металлов из растворов и пульп является актуальной задачей. Для получения углеродных сорбентов в настоящее время используется разнообразное сырье: растительное (древесина, косточки фруктов, сельскохозяйственные отходы и т.д.), ископаемые угли, полимерные материалы. Особый интерес представляют антрациты, как ископаемое каменноугольное сырье, широко представленные в различных регионах Российской Федерации. Россия обладает одними из крупнейших в мире запасов антрацита. Как исходное сырье для производства углеродных сорбентов антрацит обладает рядом перспективных качеств: низкое содержание золы, высокая прочность, невысокое содержание летучих веществ. Эти свойства позволяют реализовывать технологию получения активированных углей без многостадийных технологических операций, исключая стадии карбонизации и обезлетучивания. В тоже время формирование развитой пористой структуры в активированных углях в процессе стадии активирования в большой степени определяется их предварительной подготовкой, предшествующей активированию. Промышленный выпуск активированных углей на основе антрацита фактически отсутствует, что вызывает необходимость разработки эффективных технологий, физико-химических основ синтеза сорбентов на основе антрацита и модифицирования поверхности для значимых направлений использования.

В работе изучена эффективность различных обеззоливающих агентов – минеральных кислот (соляной, фосфорной, серной, азотной) для оптимизации зольности активного угля АУ-АМ, полученного из антрацита марки АМ (шахтоуправление Обуховский). Исходный образец антрацита в виде кусков размером 15–20 мм подвергали дроблению с получением фракции 0,5–2,0 мм. Активацию образца проводили в лабораторной вращающей-

ся электропечи при  $t = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$  в среде диоксида углерода и водяного пара. В результате содержание золы в образце АУ-АМ составило 15,8 %. В работе проведен сравнительный анализ свойств активированного угля из антрацита со свойствами активированного угля из косточкового сырья АУ-Ме, зольность которого, в отличие от зольности антрацитового угля – 0 %. Для всех образцов исследованы пористая структура и физико-механические свойства. Для анализа сорбирующих пор активных углей АУ-АМ и АУ-Ме были определены равновесные изотермы адсорбции паров бензола при 293 К, а также низкотемпературные изотермы адсорбции азота на анализаторе удельной поверхности и размеров пор Gemini 2390p Windows (фирма Micromeritics). Для антрацитов – материалов с высокой степенью неоднородности и деструктурированной поверхности наиболее эффективно применение уравнения Дубинина – Стекли, позволяющего оценить степень гетерогенности сорбирующих пор.

В результате исследований было показано, что наиболее эффективное обеззоливание достигается воздействием соляной кислотой: для обеспечения максимально возможного снижения золы экономически целесообразно проводить выдержку активного угля в горячем растворе ( $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) кислоты в течение 1 часа. Обеззоленный активный уголь АУ-АМ<sub>обез.</sub> был проанализирован по основным показателям пористой структуры. Данные для данного адсорбента и исходного угля АУ-МА, а также активного угля АУ-Ме приведены в таблице.

**Таблица** – Основные структурные характеристики изученных активных углей

№	Показатель	АУ-АМ	АУ-АМ <sub>обез.</sub>	АУ-Ме
1	Суммарный объем пор по воде, см <sup>3</sup> /г	0,87	0,96	0,62
2	Йодное число, мг/г	989	1024	1247
3	Содержание золы, %	15,8	2,8	0
	Прочность при истирании, %	92	90,6	92
Адсорбция азота, 77 К				
4	Удельная поверхность по БЭТ, м <sup>2</sup> /г	1011	1035	968
5	Максимальный объем микропор при $p/p_s = 0,151$ , см <sup>3</sup> /г	0,410	0,447	0,458
6	Средний размер микропор, нм	1,065	1,045	1,064
Адсорбция бензола, 293 К				
7	Предельный сорбционный объем пор, см <sup>3</sup> /г	0,52	0,49	0,43
8	Объем микропор, см <sup>3</sup> /г	0,46	0,45	0,44
9	Размер микропор, нм	1,74	1,13	1,08
10	Объем мезопор, см <sup>3</sup> /г	0,05	0,03	0,01

Таким образом, в результате деминерализации получен активный уголь с зольностью не более 3 %, параметры пористой структуры которого характеризуются высокой сорбционной емкостью, идентичной параметрам пористой структуры активного угля, полученного из косточкового сырья.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание «Физико-химические основы создания новых перспективных материалов» 125012200626-9).*

## **УПРАВЛЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ $\text{SnO}_2$ : КАК ДОПИРОВАНИЕ ИОНАМИ 3D-МЕТАЛЛОВ ОПРЕДЕЛЯЕТ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕГРАДАЦИИ ПОД ВИДИМЫМ СВЕТОМ**

**Подурец А.А., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А.,  
Осмоловская О.М.**

*Институт Химии СПбГУ, Россия, Санкт-Петербург*

*E-mail: anastasiia.podurets@gmail.com*

Антропогенное загрязнение природных вод промышленными отходами достигло глобальных масштабов, что представляет серьезную угрозу для устойчивого функционирования экосистемы. Традиционные методы очистки оказываются неэффективными перед постоянно растущим объемом органических токсикантов, что актуализирует поиск новых решений для вторичного использования сточных вод в производственных циклах. Одним из наиболее перспективных методов является фотокаталитическое окисление – процесс деструкции циклических органических соединений (ЦОС) под действием ультрафиолетового излучения в присутствии полупроводниковых наночастиц до воды и углекислого газа. Современные тенденции в области фотокатализа обуславливают переход на энергоэффективные источники видимого света, что повышает интерес к исследованиям полупроводниковых наноматериалов, допированных ионами 3d-металлов.

Диоксид олова  $\text{SnO}_2$  с кристаллической решёткой типа рутил, толерантной к замещению, представляет собой перспективный материал для разра-

ботки допированных фотокатализаторов. Однако вопрос влияния природы допантов ионов 3d-металлов – в частности, их ионного радиуса – на структурные и функциональные характеристики  $\text{SnO}_2$  до сих пор остается открытым.

Целью данной работы является установление взаимосвязи между условиями синтеза, структурными и морфологическими параметрами и фотокаталитической активностью в системах наночастиц  $\text{SnO}_2$ , допированных ионами 3d-металлов.

В связи с этим, в данной работе методом соосаждения были получены сферические наночастицы  $\text{SnO}_2$ , допированные ионами с одинаковой степенью окисления  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  (11 и 33 мол.%) и различными ионными радиусами. Скорость формирования наночастиц контролировали с помощью варьирования pH реакционной среды в диапазоне от 3 до 7. Стержнеобразные наночастицы различного размера были получены с помощью пост-синтетической гидротермальной обработки (ГТО) полученной суспензии наночастиц и инициирования процесса формирования наночастиц по механизму ориентированного присоединения (ОП).

Полученные порошковые наночастицы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа. По данным РФА все образцы представляют основную фазу типа рутил (ICDD 00-041-1445). По результатам детального изучения спектров ИК можно сделать вывод, что допант успешно вошел в структуру  $\text{SnO}_2$ . Исследования методом ПЭМ в сочетании с данными по удельной поверхности по БЭТ и результатами SAED показали, что полученные частицы представляют собой поликристаллические сферы с диаметром, не превышающим 5 нм. Данные РФЭС подтвердили сохранение валентных состояний как ионов  $\text{Sn}^{4+}$ , так и ионов допантов в ходе синтеза. Проведена оценка структурных параметров, таких как количество кислородных вакансий и дефектов с помощью спектров O1s и данных КР-спектроскопии, соответственно. Ширина запрещенной зоны определялась по спектрам поглощения в УФ и видимой областях. Также с помощью оригинального расчетного подхода определены положения допантов в решетке  $\text{SnO}_2$ , получены и верифицированы спектры плотности состояний и зонной структуры, которые позволяют различать образцы, синтезированные в разных условиях. Показано наличие дополнительных энергетических уровней низкой интенсивности в запрещенной зоне, что может обеспечивать фотокаталитическую активность при облучении видимым светом.

В ходе исследования механизма ОП было установлено, что образование наностержней варьируемых размеров регулируется сочетанием выраженности взаимодействия между наночастицами и между гранями на их поверхности и присутствующими в реакционной среде экранирующими ионами.

Нами был разработан протокол комплексного изучения фотокаталитических свойств наночастиц, который позволяет провести детальное исследование механизма фотодеградации. Тестирование проводилось с использованием модельного красителя метиленового голубого под воздействием коммерчески доступной лампы видимого света с заранее установленным спектром излучения, пик интенсивности которого составляет 683 нм (1.83 эВ).

На основании детального изучения взаимосвязи между условиями синтеза, структурными параметрами и фотокаталитической активностью, можно сделать вывод, что среди всех параметров основным фактором, позволяющим регулировать эффективность фотодеградации является соотношение количества кислородных вакансий к общему количеству дефектов; для оптимального образца 84 % деградации красителя достигается через 60 минут. Также показано, что наночастицы  $\text{Ni-SnO}_2$ , которые в ходе фотокатализа преимущественно генерируют супероксидные радикалы, могут быть использованы для ингибирования роста бактерий *E.Coli*.

*Благодарности. Работа поддержана грантом РФФИ 20-03-00762 А. Исследования были проведены на базе ресурсных центров «ДФММФН», «ИТКН», «МАСВ», «Нанотехнологии», «ОЛМИВ», «РДМИ», «ФМИП», «ВЦ» Научного парка СПбГУ.*

## **«ЗЕЛЁНЫЙ» СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ФОТОКАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА**

**Пряхин Н.Д.<sup>1</sup>, Крутских И.И.<sup>1</sup>, Томина Е.В.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Воронежский государственный университет, Россия, Воронеж,  
E-mail: revan19\_91@mail.ru.*

<sup>2</sup>*Воронежский государственный лесотехнический университет имени  
Г.Ф. Морозова.*

В настоящее время наночастицы оксида цинка считаются одними из наиболее производимых фотокаталитических наноматериалов, наряду с наночастицами диоксида титана. «Зелёный» синтез рассматривается в качестве инструмента для отказа от токсичных реагентов, применяемых в лабораторном и промышленном синтезе [1].

В представленной работе в качестве прекурсоров выступали: кристаллогидрат нитрата цинка (ГОСТ 5106-77) и водный экстракт мяты перечной (ГОСТ 23768-94).

В горячий водный раствор нитрата цинка приливали по каплям водный экстракт мяты перечной при постоянном перемешивании. В ходе выпаривания реакционной смеси наблюдалось увеличение вязкости с дальнейшим образованием геля. После испарения воды гель самовоспламенялся и сгорал с образованием частиц оксида цинка. Для удаления остаточных органических соединений и повышения кристалличности оксид цинка отжигали в муфельной печи (SNOL 8.2/1100) в течение часа при 650 °С.

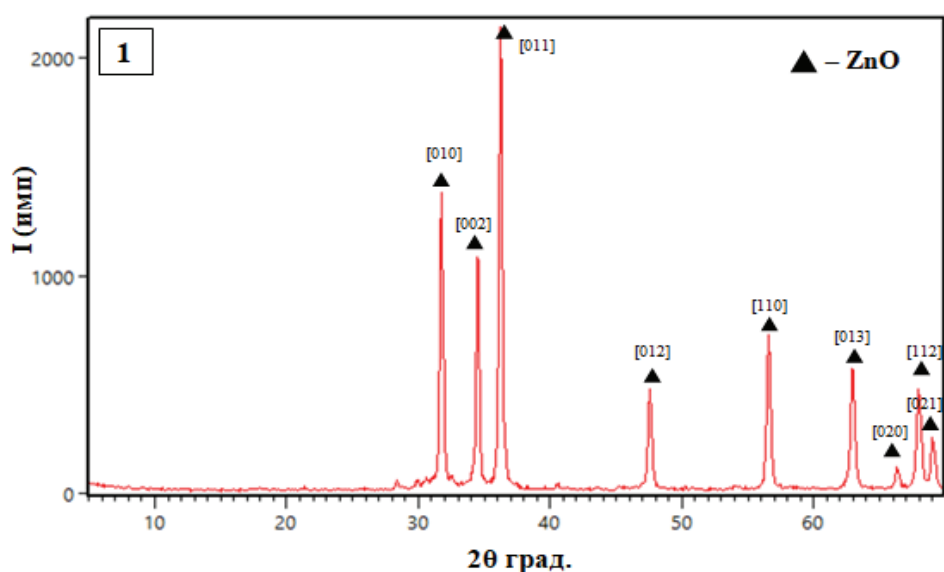


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма образца оксида цинка

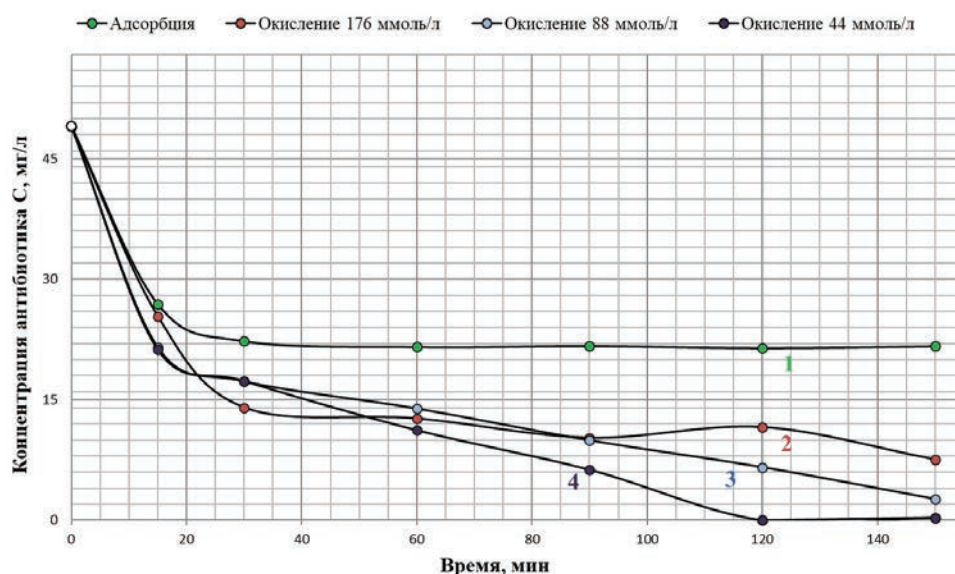
Фазовый состав синтезированных образцов оксида цинка определяли методом рентгенофазового анализа (рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA с медным анодом, длина волны 1,540562 Å). Съёмку проводили в интервале углов 5-70°, с шагом 0,06°. Согласно результатам рентгенофазового анализа, образец оксида цинка не содержит примесей и соответствует эталонной карточке — JCPDS 36-1451.

Размер кристаллитов оксида цинка, определённый методом Уильямсона-Холла [2], составляет 22±2 нм.

Проверили фотокаталитические свойства синтезированного оксида цинка на реакции окисления антибиотика (тетрациклина гидрохлорид) пероксидом водорода под действием ультрафиолетового излучения.



Используя калибровочный график с результатами измерений оптической плотности раствора (фотоколориметр «КФК-3-01 “ЗОМЗ”»), определяли концентрацию раствора в каждый момент времени для проб с перекисью водорода в концентрациях 176, 88 и 44 ммоль/л, под воздействием ультрафиолета (253,7 нм), а также в темноте, заменив перекись аналогичной массой воды.



**Рис. 2.** Кинетические кривые каталитического окисления и адсорбции антибиотика под действием оксида цинка

1 – адсорбция антибиотика без окислителя, 2 – окисление при концентрации пероксида водорода 176 ммоль/л, 3 – окисление при концентрации пероксида водорода 88 ммоль/л, окисление при концентрации пероксида водорода 44 ммоль/л

В ходе эксперимента выявлено влияние снижения концентрации пероксида водорода на эффективность окисления тетрациклина, при концентрации окислителя равной 44 ммоль/л удаётся достичь полной очистки воды за 120 минут.

## Литература

- [1] Jagpreet S., Tanushree D., Ki-Hyun K., Mohit R., Pallabi S., Pawan K. //Journal of Nanobiotechnology. 2018. V. 16. № 1. P. 1-24.
- [2] Иванов И.В., Сафарова Д.Э., Батаева З.Б., Батаев И.А. // Обработка металлов (Технология, оборудование, инструменты). 2022. Т. 24. № 3. С. 90–102.

# **КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ПРИМЕСЕЙ НА ПОВЕРХНОСТЯХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МАСС- СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ**

**Пыцкий И.С., Кузнецова Е.С., Миненкова И.В., Буряк А.К.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Россия, Москва*

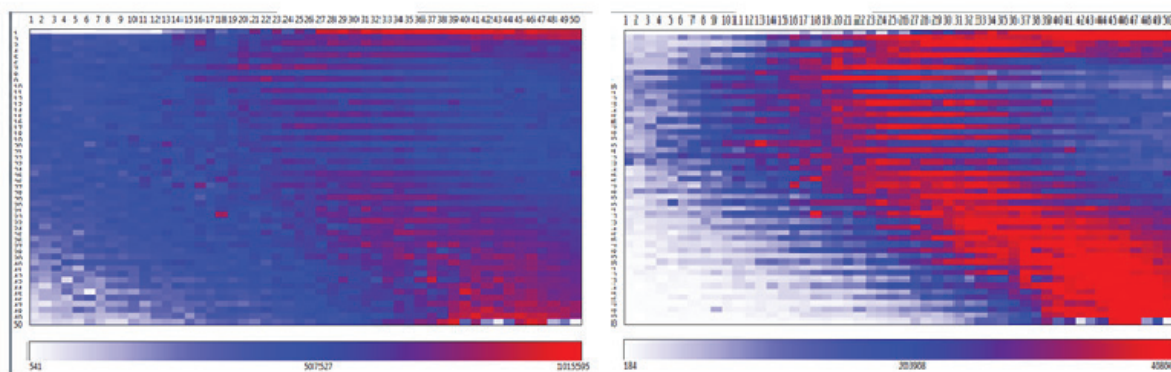
*E-mail: ivanpic4586@gmail.com*

Масс-спектрометрия представляет собой самый современный метод химического анализа, позволяющий обнаруживать и устанавливать структуру соединений по их масс-спектрам. Единственное ограничение этого метода заключается в необходимости получения чистого вещества для определения структуры. Поэтому, наиболее широко применимый метод химического анализа практически любых соединений в реальных объектах любой сложности – это хроматография с масс-спектрометрическим детектированием. Такой метод позволяет разделять и определять состав сложных смесей различной природы, например, от обычной питьевой воды до почвы и нефтепродуктов. Главная сложность подобного подхода – это этап пробоподготовки, от качественного исполнения которого в наибольшей степени зависит успех и корректность последующего анализа.

Авторы работы продемонстрировали, что современная масс-спектрометрия – это не только способ детектирования выходящих из хроматографической колонки соединений, но и самостоятельный прибор для аналитических и физико-химических исследований [1]. Показана возможность проведения химического анализа различных поверхностей (металлических и полимерных) с использованием масс-спектрометрии с лазерно-десорбционным источником ионизации. Работу проводили на стандартном коммерческом оборудовании Bruker Ultraflex II со специально модифицированными плашками для нанесения образцов. Диаграммы распределения адсорбированных примесей по поверхности материала были построены с использованием программного обеспечения, разработанного в лаборатории физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина.

В работе приведены результаты исследования образцов материалов, находившихся в непосредственной близости от маневровых двигателей Меж-

дународной Космической Станции (МКС). На рисунке 1а показано суммарное распределение органических соединений по исследуемой поверхности, детектируемое по кластерному иону углерода  $C_{10}$  после длительной работы маневровых двигателей. Из диаграммы видно, что органические загрязнения распределяются по всей поверхности образца. Метод также позволяет проводить мониторинг по конкретной массе и рассчитывать вклад конкретного соединения в загрязнение. Так на рисунке 1б показано распределение по той же части поверхности диметилформамида, являющегося продуктом трансформации компонентов ракетного топлива. Разработанное программное обеспечение позволяет рассчитать вклад каждого загрязнителя и оценить его распределение по поверхности. Возможно также количественное и полуколичественное определение концентрации индивидуальных соединений в данной точке и в среднем по поверхности.



**Рисунок 1.** Диаграмма поверхности алюминиевой шайбы, находившейся в непосредственной близости от маневровых двигателей МКС:

(а) диаграмма суммы органических соединений по иону 120 Да, (б) диаграмма распределения диметилформамида по иону 74 Да. Размер поверхности 1X1 см. Разрешение 15 600 dpi

Также авторы исследовали различные материалы, подвергшиеся коррозии в различных условиях и показали, что масс-спектрометрия позволяет определять не только очаги коррозии, но и природу её происхождения.

Безусловно важным приложением такого метода является экологическое исследование конструкционных материалов ракетносителей, эксплуатируемых в контакте с компонентами ракетного топлива. Установлено, что метод позволяет контролировать качество отмывки баков после хранения ракетного топлива. Кроме того, этот подход позволяет определять не только само топливо, но и продукты его трансформации на поверхности материала, в том числе количественно, непосредственно на поверхности

материала топливного бака без дополнительной пробоподготовки. Предложенный метод имеет и множество других практических приложений, в том числе для исследования неметаллических поверхностей, таких как пластиковые материалы различной природы, тонкие плёнки, композитные материалы, химически модифицированные поверхности. Используя этот метод показана возможность определения возраста чернил непосредственно на поверхности бумаги [2].

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 125012200583-5 и № 125012200629-9.*

### **Литература**

- [1] Pytskii I.S., Kuznetsova E.S., Buryak A.K. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2022. Т. 58. № 6. Р. 594-599
- [2] Pytskii I., Minenkova I., Kuznetsova E. et al. // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. Р. 1227-1237.

## **СОРБЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ НА ПОРИСТОМ ГРАФИТИРОВАННОМ УГЛЕРОДЕ HYPERCARB ИЗ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДОБАВКИ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ**

**Разницына В.М., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.**

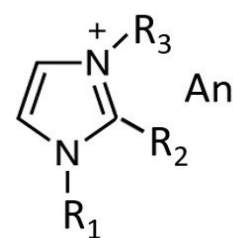
*Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Россия, Самара*

*E-mail: v\_raznitsyna@mail.ru*

Пористый графитированный углерод (ПГУ) представляет собой перспективный сорбент для жидкостной хроматографии. Сорбент на основе ПГУ имеет плоскую поверхность, что способствует контакту с ней плоского фрагмента растворенного анализита, а поляризуемость поверхности ПГУ дополнительно усиливает дисперсионные взаимодействия [1]. Таким образом, ПГУ имеет высокую селективность как к полярным, так и к неполяр-

ным соединениям. ПГУ обладает высокой механической и химической стойкостью, что дает возможность работать при более высоких температурах колонки и при агрессивных pH подвижных фаз.

В работе изучена сорбция некоторых ароматических кислот (1 – бензойной, 2 – салициловой, 3 – ванилиновой, 4 – коричной, 5 – п-нитробензойной) из водно-ацетонитрильных и водно-метанольных растворов, содержащих и не содержащих добавки имидазолиевых ионных жидкостей (ИЖ) на неполярном углеродном сорбенте Hypercarb™. В качестве специфических добавок в водно-органический элюент использовали ИЖ (2,64 ммоль/л), отличающиеся природой аниона и структурой углеводородного заместителя в катионе имидазолия (рис. 1): 1-бутил-2,3-диметилимидазолий бромид [C4dMIM][Br]; 1-бутил-3-метилимидазолий бромид [C4MIM][Br]; 1-гексил-3-метилимидазолий бромид [C6MIM][Br]; 1-децил-3-метилимидазолий бромид [C10MIM][Br]; 1-гексил-3-метилимидазолий тетрафторборат [C6MIM][BF<sub>4</sub>]; 1-октил-3-метилимидазолий тетрафторборат [C8MIM][BF<sub>4</sub>]; 1-децил-3-метилимидазолий тетрафторборат [C10MIM][BF<sub>4</sub>];

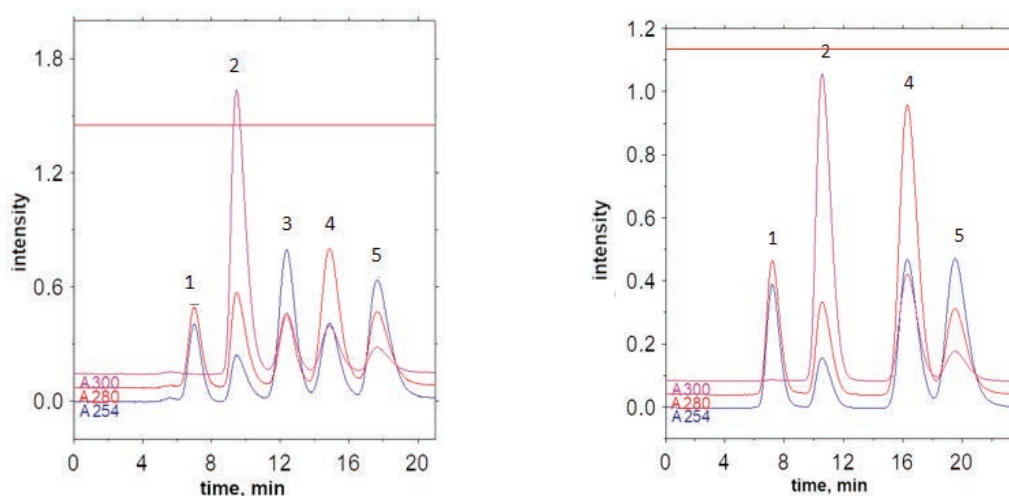


**Рис. 1.** Строение имидазолиевых ионных жидкостей (R1, R2, R3 – алкильные заместители)

Трифторуксусную кислоту (ТФУ) использовали для создания pH подвижной фазы (pH≈2,0).

Получены хроматограммы разделения модельной смеси кислот (рис. 2).

Установлено, что водно-ацетонитрильные системы отличаются большей селективностью по отношению к ароматическим кислотам при одно-



H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN, [C4dMIM][Br], 0,1 %ТФУ

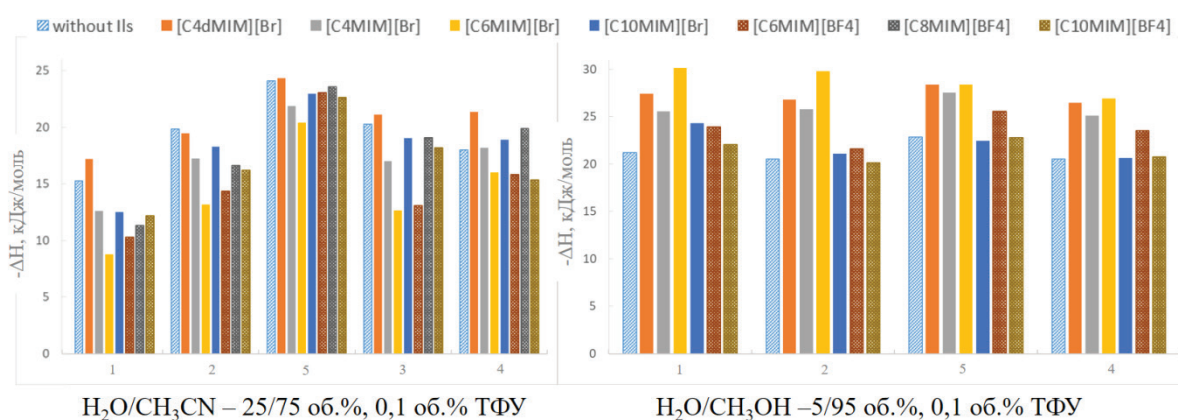
H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH, [C4dMIM][Br], 0,1 %ТФУ

**Рис. 2.** Хроматограммы разделения смеси ароматических кислот



временном уменьшении времени анализа. При использовании водно-ацетонитрильного элюента удается разделить смесь из 5 кислот, в то время как при использовании водно-метанольного элюента возможно удовлетворительно разделение лишь 4 кислот. Таким образом, водно-ацетонитрильные системы обладают большей элюирующей силой.

Была изучена термодинамика сорбции ароматических кислот из водно-органических растворов на HYPERCARB™. В исследуемом диапазоне температур (35÷50 °С для водно-ацетонитрильного элюента и 60÷80 °С для водно-метанольного элюента) были получены линейные температурные зависимости с высокими коэффициентами детерминации.



**Рис. 3.** Сравнительные диаграммы по изменению энтальпии сорбции в исследуемых системах.

Показано, что при введении ИЖ тепловой эффект резко изменяется. Добавление ИЖ приводит к уменьшению значений энтальпии относительно фазы без добавок ИЖ при сорбции ароматических кислот из водно-ацетонитрильных растворов. Исключение составляет фаза с 1-бутил-2,3-диметилимидазолий бромидом. Вероятно, это связано с наличием дополнительной метильной группы в составе катиона этой ИЖ.

Для водно-метанольных систем при введении ИЖ, напротив, наблюдается увеличение ТД параметров сорбции относительно фазы без добавок ИЖ. К росту значений энтальпии также приводит и проведение анализа без добавки ТФУ в элюенте.

Таким образом, природа органического растворителя по-разному влияет на организацию сетки водородных связей водно-органического растворителя; добавляемые ИЖ будут оказывать на ее структурированность различный эффект.



*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00397, <https://rscf.ru/project/23-23-00397/>.*

## **Литература**

- [1] *Гончарова Е.Н., Статкус М.А., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. // Журнал аналитической химии. 2020. Т. 75. № 4. С. 291-315.*

# **ОСОБЕННОСТИ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА НА ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРАХ КОРОЧКОВОГО ТИПА, ПРИГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО ЭЛЕКТРОДИСПЕРГИРОВАНИЯ**

**Ростовщикова Т.Н.<sup>1</sup>, Гуревич С.А.<sup>2</sup>, Явсин Д.А.<sup>2</sup>, Шляпин Д.А.<sup>3</sup>,  
Веселов Г.Б.<sup>3</sup>, Ведягин А.А.<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Россия, Москва, E-mail: [rtn@kinet.chem.msu.ru](mailto:rtn@kinet.chem.msu.ru).*

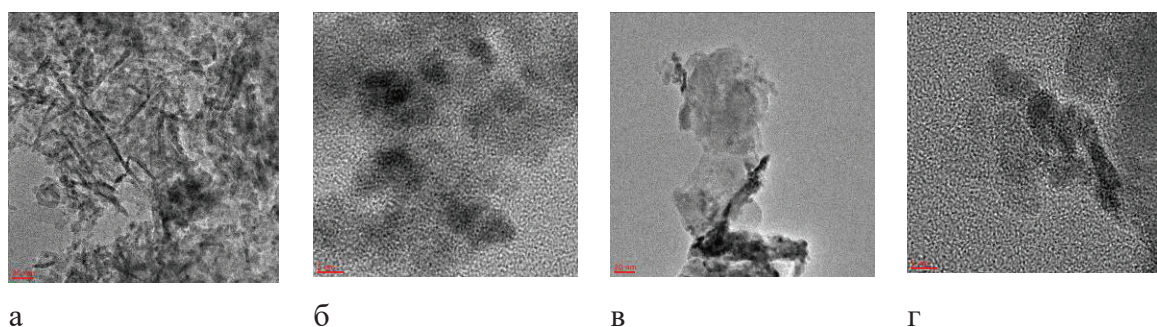
<sup>2</sup>*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Россия, Санкт-Петербург, E-mail: [gurevich@quantel.ioffe.ru](mailto:gurevich@quantel.ioffe.ru).*

<sup>3</sup>*Институт катализа СО РАН, Россия, Новосибирск  
E-mail: [g.veselov@catalysis.ru](mailto:g.veselov@catalysis.ru)*

<sup>4</sup>*ЗАО «Нижегородские сорбенты», Нижний Новгород  
E-mail: [vedyagin@nsorbent.ru](mailto:vedyagin@nsorbent.ru)*

Решение проблемы селективного гидрирования непредельных углеводородов требует развития методов синтеза катализаторов, позволяющих контролировать состав, размеры и морфологию наночастиц металла. Этому также способствует рациональный подбор носителя с учетом эффектов взаимодействия металл-носитель. Еще одна малоизученная возможность контролировать свойства катализаторов состоит в управлении фазовым состоянием металла. Катализаторы на основе аморфных металлических наночастиц зачастую обладают лучшими характеристиками по срав-

нению с традиционными аналогами [1]. Такие катализаторы, например, могут быть получены с использованием метода лазерного электродиспергирования (ЛЭД) [2]. Для ряда каталитических приложений, включая окисление СО в смеси с углеводородами, полученные таким образом корочковые покрытия, состоящие из индивидуальных аморфных частиц металлов, обладают повышенной активностью и устойчивостью к агрегации даже при высоких температурах [3]. В данной работе возможности метода ЛЭД использованы для нанесения монодисперсных аморфных наночастиц Pd на поверхность трех модификаций оксида алюминия:  $\alpha$ ,  $\gamma$  и  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Каталитические свойства таких материалов со сверхнизким содержанием металла  $4 \times 10^{-3}$  вес.% протестированы на примере реакции селективного гидрирования ацетилена и сопоставлены с известными данными для сходных систем на основе кристаллических частиц, получаемых химическим синтезом. Типичные изображения образцов на основе  $\theta$  и  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  представлены на рис. 1. Частицы палладия имеют округлую форму и размер 2.5 нм. Аналогичный результат получен ранее для Pd/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [3]. Однако характер распределения Pd на поверхности различен для разных модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . На рис. 1а видно, что Pd в значительной степени проникает в поровое пространство  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в то время как на  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  основное количество Pd сосредоточено на внешней поверхности носителя. Эти различия подтверждают данные РФЭС по составу поверхности образцов. Атомное соотношение Pd/Al рассчитано от 0.24 до 2.62 в ряду носителей  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 < \gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 < \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Причем на  $\alpha$  и  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  палладий сохраняет преимущественно металлическое состояние, в то время как на  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  доля окисленного состояния превышает 20 %. Эти особенности обусловлены разными текстурными и кислотными свойствами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и отражаются на каталитических свойствах образцов.



**Рис. 1.** Изображения ПЭМ наночастиц Pd на  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (а,б) и  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (в,г)

Все приготовленные образцы проявляют активность в гидрировании ацетилена в интервале температур 30-80 °С, при этом каталитическая активность меняется в ряду носителей  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 > \gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 > \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , обратном со-

держанию Pd на поверхности образцов. Селективность по этилену при этом увеличивается в противоположном направлении, от Pd/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> к Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и составляет 63-68 % при 40 °С. Наибольший выход этилена 66 % получен на катализаторе 0.004 %Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 80 °С. Эти величины превышают аналогичные значения, достижимые для катализаторов с большим содержанием палладия, полученных методом пропитки, и сопоставимы с показателями для сплавных биметаллических катализаторов 0.5 %PdCo/Сибунит [4]. Улучшенные характеристики катализаторов, приготовленных методом ЛЭД, обеспечиваются их строением и спецификой металл-оксидных взаимодействий.

*Работа выполнена в рамках государственных заданий МГУ имени М.В. Ломоносова, № АААА-А21-121011590090-7 (структура); ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, № 0040-2019-0010 (синтез); ИК СО РАН, № FWUR-2024-0034 (катализ). В работе использовано оборудование, приобретенное по Программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова.*

### Литература

- [1] Kang J., Li F., Xu Z. et. al. // JACS Au. 2023. V. 3. № 10. P. 2660–2676.
- [2] Ростовщикова Т.Н., Локтева Е.С., Шилина М.И. и др. // Журнал физической химии. 2021. Т. 95. № 9. С. 348-373.
- [3] Rostovshchikova T.N., Shilina M.I., Gurevich S.A. et. al. // Materials. 2023. V. 16. № 3501.
- [4] Yurpalova D.V., Afonassenko T.N., Prosvirin I.P. et. al. // Journal of Catalysis. 2024. V. 432. № 115417.

## ПЕРЕХОДНЫЙ РЕЖИМ РАБОТЫ ЕМКОСТНОГО ИОНООБМЕННОГО АППАРАТА

**Рябиков А.А., Натареев С.В.**

*ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Российская Федерация, г. Иваново*

*E-mail: natoiret@mail.ru*

В работе рассматриваются переходные режимы работы аппарата непрерывного действия при ионообменной сорбции ионов меди на сульфокислотном катионите КУ-2-8. Приведены описание лабораторной установки и принцип ее работы. В состав установки входят емкостной аппа-

рат с мешалкой, емкости для исходного и очищенного растворов, бункер для отрегенированного катионита, емкость для отработанного катионита, дозаторы катионита, ротаметр, насос и вентили. Для экспериментального исследования принимались следующие параметры ионообменного процесса: концентрация раствора в аппарате в начальный момент времени  $C_0 = 0$  кг-экв/м<sup>3</sup>; концентрация очищаемого раствора сульфата меди  $C_{\text{вх}} = 0,1, 0,05$  и  $0,01$  кг-экв/м<sup>3</sup>; объем сорбента в аппарате  $V_t = 1 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup>; объем дистиллированной воды в аппарате  $V_{\text{ж}} = 9 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup>; расход раствора сульфата меди в аппарат  $Q_{\text{ж}} = 1,3 \cdot 10^{-5}$  и  $1 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>/с; расход катионита в аппарат  $Q_{\text{к}} = 1,4 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/с и время процесса  $\tau = 2500$  с. В ходе проведения эксперимента на выходе из аппарата через определенные интервалы времени отбирались пробы раствора, в которых определялась концентрации целевого компонента путем измерения значений оптической плотности раствора на спектрофотометре U-2001 (Hitachi, Япония) при длине волны, равной 610 нм. Погрешность измерений не превышала 3 %. По полученным значениям строились выходные кривые ионного обмена, позволяющие оценить ход протекания ионообменного процесса.

Из анализа полученных экспериментальных данных следует, что на форму выходных кривых определенное влияние оказывают такие параметры процесса как расход жидкой фазы и концентрация исходного раствора. На начальных стадиях процесса наблюдается резкое повышение концентрации раствора, что связано с поступлением в аппарат исходного раствора. Затем происходит плавное выравнивание концентрации раствора внутри аппарата вследствие диффузии ионов сорбируемого вещества катионитом. Установлено, что при увеличении расхода очищаемого раствора на входе в аппарат наблюдается уменьшение времени переходного процесса и увеличение концентрации раствора на выходе из аппарата

*Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ОКСИДА КОБАЛЬТА И ОКСАЛАТА ЖЕЛЕЗА ДЛЯ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ ОКСИДА АЗОТА (I)**

**Сахарова Ю.Н., Кунин А.В.**

*ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, г. Иваново*

*E-mail: saharova\_yun@stud.isuct.ru*

Выбросы  $N_2O$  в окружающую среду привлекают все больше и больше внимания из-за высокого потенциала глобального потепления и сильных озоноразрушающих свойств  $N_2O$  [1]. Следовательно, необходимо и важно эффективно контролировать выбросы  $N_2O$ . Для удаления  $N_2O$  были разработаны различные типы методов, и среди них каталитическое разложение представляется наиболее перспективным из-за высокой эффективности при низких затратах.

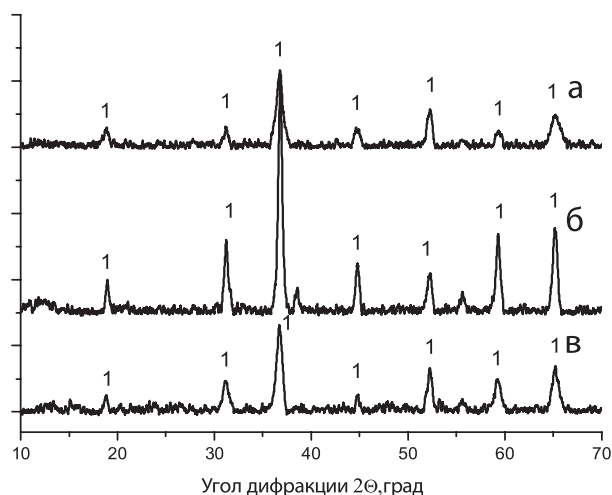
Целью работы является исследование процесса получения катализатора на основе оксида кобальта и оксалата железа с использованием методов механохимической активации.

Для получения оксида кобальта, а в последующем феррита кобальта, получали гидроксид кобальта  $Co(OH)_2$ . Для этого готовили 25 %-ные растворы  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , к которым добавляли 0,1М раствор  $NaOH$  до  $pH=8$ . Затем осадок фильтровали и промывали горячей водой методом декантации. Далее полученный гидроксид кобальта прокачивали при температурах 200 и 400 °С. После выбора наилучшего сырья был получен феррит кобальта с использованием метода механохимической активации [2] из оксалата железа и оксида кобальта. Процесс синтеза осуществляли путем совместной механической активации исходных компонентов в лабораторной ролико-кольцевой вибрационной мельнице

На рисунке 1 представлены рентгенограммы образцов оксида кобальта. Все образцы идентифицируются как однофазный  $Co_3O_4$ . Увеличение температуры прокачивания до 400°C приводит к повышению интенсивности рентгеновских пиков  $Co_3O_4$  и уменьшению их полуширины, что свидетельствует о протекании процессов агломерации, приводящих к росту среднего размера кристаллитов.

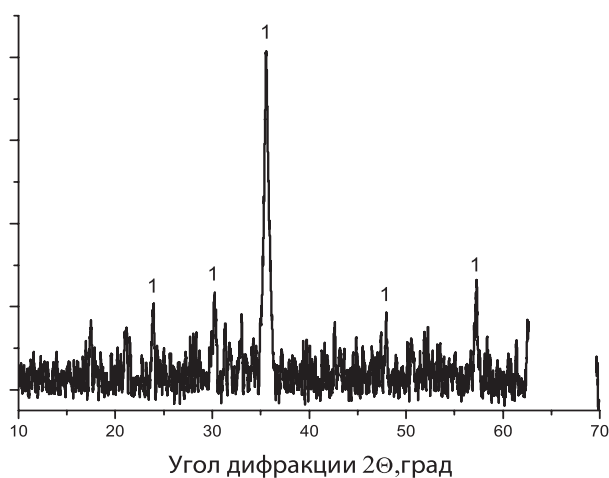
После изучения физико-химических свойств компонентов катализатора и выбора лучшего, был произведен синтез  $CoFe_2O_4$ , который осущест-

влялся с помощью метода механохимической активации из оксалата железа и оксида кобальта, полученного по сульфатной технологии. Температура прокаливании после механохимического синтеза составила 350°C. (рис. 2)



**Рис 1.** Рентгенограммы  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , полученного из а – сульфата, б – хлорида, в – нитрата кобальта. Температура прокаливании 400°C. 1 –  $\text{Co}_3\text{O}_4$

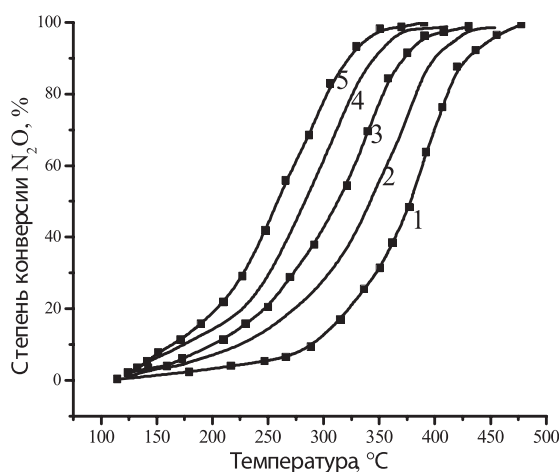
На рисунке 4 представлена рентгенограмма  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Все пики были отнесены к структуре шпинели. Это указывает на то, что никаких других кристаллических фаз, кроме  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  не образовывалось.



**Рис. 2.** Рентгенограмма синтезированного  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Температура прокаливании 350 °C. 1 –  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{FeC}_2\text{O}_4$  – стехиометрия



Давление, наряду с температурой, один из основных параметров, оказывающих влияние на процесс разложения  $N_2O$ [3]. По этой причине в работе были проведены исследования влияния давления на процесс разложения закиси азота. На рисунке 3 показано, что увеличение давления с 1 атм до 9 атм позволяет увеличить степень разложения закиси азота в 6 раз. Так, например, при температуре  $310^\circ C$  и давлении 1 атм степень разложения составляет всего лишь 30 %, а при 9 атм 100 %.



**Рис. 3.** Влияние давления на активность катализатора на основе  $CoFe_2O_4$ . Давление в реакторе, атм: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 4; 4 – 6; 5 – 9

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2024-481.

### Литература

- [1] Шеболтасов А.Г. Очистка отходящих газов производства неконцентрированной азотной кислоты от оксидов азота путем селективного восстановления аммиаком / А.Г. Шеболтасов, Н.В. Верниковская, В.А. Чумаченко // Наука. Технологии. Инновации: сб. науч. тр.: в 9 ч., Новосибирск, 2–6 дек. 2019 г. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2019. – Ч. 9. – С. 405–408.
- [2] Ильин А.А., Румянцев Р.Н., Дубова И.А., Ильин А.П. Синтез и каталитические свойства феррита кобальта в реакции разложения оксида азота (I). Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2012. – Т. 55, № 10. – С. 62-64. – EDN PDUEEX.
- [3] Иванова Ю.А., Сутормина Е.Ф., Исупова Л.А. Низкотемпературное разложение  $N_2O$  на оксидах 1 %  $Cs/MgxCo_3 - xO_4$  ( $x = 0-0.9$ ). Кинетика и катализ. – 2020. – Т. 61. – № 4. – с. 577–584.

## **РАЗРАБОТКА АДсорбЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ СЕРОВОДОРОДА**

**Сальников А.В., Яшник С.А., Хайрулин С.Р.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», Россия, Новосибирск, E-mail: salnikov@catalysis.ru.*

Обеспечение экологической безопасности работы промышленных предприятий современного топливно-энергетического и металлургического комплексов является актуальной задачей. Наиболее токсичные вещества, выбрасываемые в атмосферу такими предприятиями, – сероводород, триоксид и диоксид серы. Адсорбционные методы являются эффективным процессом для удаления этих загрязнителей. В качестве сорбентов чаще всего применяются цеолиты, активированные угли и материалы на основе оксидов переходных металлов. К адсорбентам предъявляется ряд специфических требований, основными из которых являются высокая сорбционная емкость и низкая стоимость, что позволяет обеспечивать приемлемые технико-экономические показатели для очистки высокодебитных газовых потоков [1, 2].

В создании сорбционных материалов для сероочистки прослеживается тенденция к использованию доступных материалов, такие как природные рудные материалы. Это связано с тем, что с экономической точки зрения рациональнее использовать дешевые сорбенты однократно с дальнейшей их переработкой или захоронением (без регенерации). Поэтому особый интерес представляют сорбенты, изготовленные из доступного природного сырья, в состав которого входят оксидные и гидрооксидные соединения металлов. Таким уникальным сырьем являются железомарганцевые конкреции (ЖМК), применение которых в качестве сорбционного материала обосновано оптимальным соотношением себестоимости производства материала к эффективности очистки газового потока [3, 4]. Ранее в работах [3, 4] была показана возможность сорбции диоксида серы на данных адсорбентах, что демонстрирует перспективность их использования для удаления ряда сернистых соединений. Целью данной работы является исследование гранулированных сорбентов на основе ЖМК в сорбции сероводорода и оптимизация условий их эксплуатации. В процессе синтеза сорбента на основе природного сырья варьировались следующие параметры: содер-

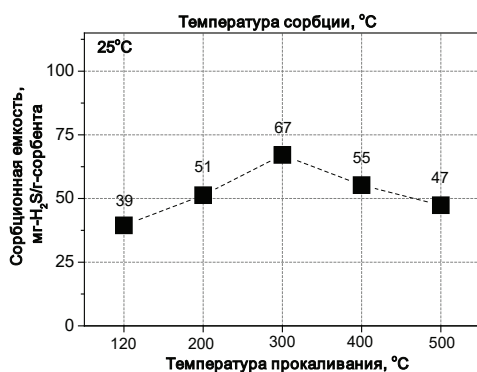
жание основного компонента, в качестве которого был использован порошок ЖМК; содержание пластифицирующих и связующих добавок и температура прокаливания. Для исследования сорбционной емкости использовалась модельная смесь сероводорода (1,0 об. %) в гелии, объемная скорость потока газа составляла  $1000 \text{ ч}^{-1}$ , температуру сорбции варьировали в диапазоне от 25 до  $500^\circ\text{C}$ . величиной, характеризующей эффективность сорбентов, являлось время до проскока сероводорода в количестве более 5 ppm. На основании экспериментальных данных из которых рассчитывали сорбционную емкость.

На рисунке 1 представлена сорбционная емкость образцов в зависимости от температуры прокаливания при постоянной температуре сорбции ( $25^\circ\text{C}$ ). При увеличении температуры прокаливания сорбента с 120 до  $300^\circ\text{C}$  сорбционная ёмкость растёт от 39 до 67 мг- $\text{H}_2\text{S}$ /г-сорбента, соответственно. Дальнейшее увеличение температуры прокаливания до 400 и  $500^\circ\text{C}$  приводит к постепенному снижению сорбционной емкости. Таким образом, максимальную эффективность в «низкотемпературной» сорбции демонстрирует образец с температурой прокаливания  $300^\circ\text{C}$ . Наблюдаемое снижение сорбционной емкости связано с уменьшением доступности центров сорбции  $\text{H}_2\text{S}$  как в результате заполнения этих центров адсорбированными молекулами воды, так и в результате снижения количества поверхностных центров и их доступности в образцах, прокаленных при температурах выше  $300^\circ\text{C}$ .

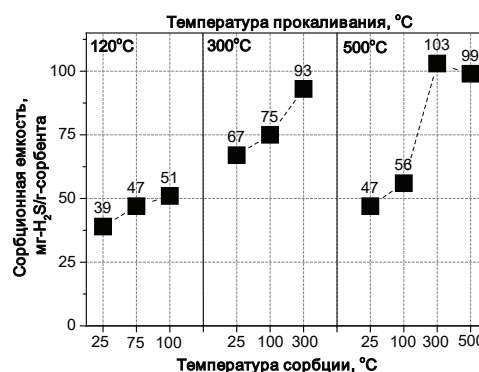
Рисунок 2 иллюстрирует влияние температур прокаливания сорбента и операционных температур сорбции на величину сорбционной ёмкости. Аналогично обсуждаемым выше результатам для температуры сорбции  $25^\circ\text{C}$ , при температуре сорбции сероводорода, равной  $100^\circ\text{C}$ , также показано, что максимальную сорбционную способность демонстрирует сорбент с температурой прокаливания  $300^\circ\text{C}$ . Вместе с тем при температуре сорбции  $300^\circ\text{C}$ , образец, прокаленный при  $500^\circ\text{C}$ , демонстрирует чуть более высокую сорбционную емкость. Кроме того, из представленных на рисунке 2 данных видно, что для каждой серии экспериментов с образцом с одинаковой температурой прокаливания (120, 300 или  $500^\circ\text{C}$ ), сорбционная емкость по сероводороду растёт с увеличением температуры сорбции. Сорбционная емкость образцов, прокаленных при 120, 300 и  $500^\circ\text{C}$ , увеличивается на 30, 12 и 20 %, соответственно, при повышении температуры сорбции с 25 до  $100^\circ\text{C}$ . Максимальную сорбционную емкость, составившую  $\sim 100$  мг- $\text{H}_2\text{S}$ /г-сорбента, демонстрирует сорбент, прокаленный при  $500^\circ\text{C}$ , (температура сорбции  $300^\circ\text{C}$  и выше). Наблюдаемая динамика роста эффективности сорбции  $\text{H}_2\text{S}$  с увеличением операционной температуры свидетельствует о химической сорбции.

Физико-химическими методами исследования (СЭМ с ЭДС картирования, ИКС-ДО, CHNS-анализ и др.) было выявлено, что после сорбции сероводорода при 25 °С на поверхности образцов регистрируются участки с высокой концентрацией серы, которые не коррелируют с распределением железа, марганца по поверхности сорбента. Обсуждаемая тенденция регистрировалась для всех отработанных сорбентов независимо от температуры их прокаливания. При температуре сорбции  $\text{H}_2\text{S}$  100 °С тенденция к независимой локализации серы от основных компонентов ЖМК также сохраняется. При увеличении температуры сорбции сероводорода до 300 и 500 °С распределение серы на поверхности отработанного образца становится равномерным и полностью повторяющим картину распределения марганца и железа.

На основании полученных данных можно предложить возможный маршрут сорбции сероводорода на сорбентах на основе ЖМК. Физическая адсорбция молекулярного сероводорода на ОН-центрах с последующей его диссоциацией и образованием сульфидов металлов (уже при температуре 25 °С), которые затем окисляются до элементной серы одним из компонентов ЖМК (при 25 и 100 °С), и до сульфитов и сульфатов металлов кислородом решетки активных оксидов  $\text{MnO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (при температуре выше 100 °С).



**Рис. 1.** Влияние температуры прокаливания сорбента на сорбционную емкость по сероводороду ( $T_{\text{сорб}} = 25\text{ °С}$ )



**Рис. 2.** Влияние температуры прокаливания сорбента и температуры процесса сорбции сероводорода на сорбционную емкость

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0033).*

## Литература

- [1] *Болотов В.А.* // Нефтехимия. 2019. С.160-165.
- [2] *Castro P.S., Zuniga G.M., Holmes W., Buchireddy P.R., Gang D.D., Revellame E., Zappi M., Hernandez R.* // Gas Science and Engineering. 2023. V. 115. P.205004.
- [3] *Шукина Н.В., Хайрулин С.Р., Кузнецов В.В., Рудина Н.А., Исмагилов З.Р.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т.23. №2. С.209-218.
- [4] *Shikina N.V., Khairulin S.R., Rudina N., Teryaeva T., Mikhaylova E.S., Ismagilov Z.R.* // Eurasian Chemico-Technological Journal. 2015. V.17. P.137-143.

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ХЕМОСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА

**Сальникова Н.В.\* , Прозоров Д.А., Смирнов Е.П., Покровская Е.А.**

*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
\*E-mail: nata\_salnikova@list.ru*

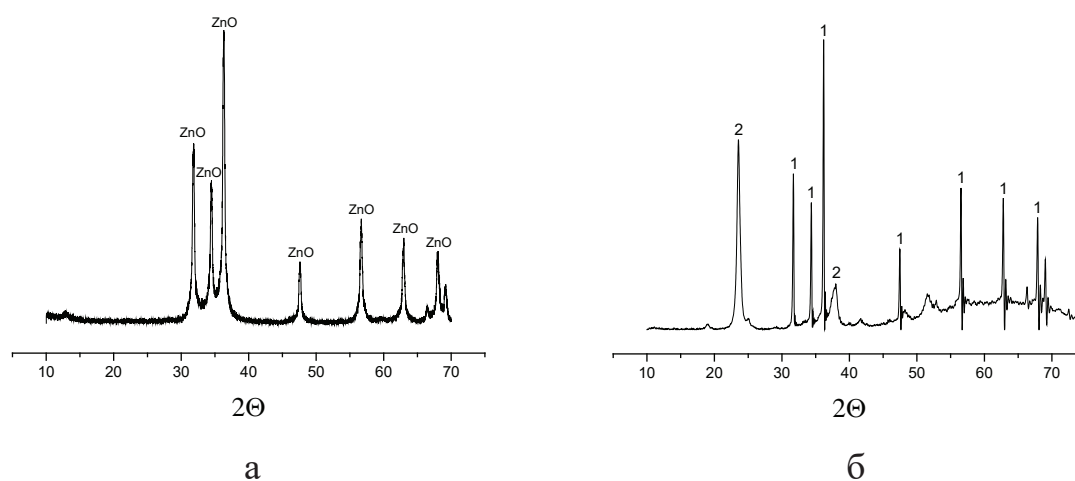
Оксид цинка традиционно используется, как хемосорбент для очистки природного газа от сероводорода и меркаптанов. Содержание сероводорода не должно превышать 0,02 мг/м<sup>3</sup>, а меркаптановой серы – 0,036 мг/м<sup>3</sup> (это предельные нормы для газа, поступающего на первичный риформинг). Совершенствование технологии получения поглотителя сероводорода является, несомненно, актуальной задачей [1, 2].

Цель работы – разработать технологию получения хемосорбента на основе оксида цинка, кроме этого, сравнить две технологии (карбонатную и оксалатную) получения оксида цинка с развитой удельной поверхностью и увеличить его прочностные характеристики с помощью введения различных добавок.

Карбонатная технология заключается в следующем. Оксид цинка с удельной поверхностью около 5 м<sup>2</sup>/г смешивали с карбонатом аммония в соотношении 1:1. Разложение аммиаката цинка проводили при 200 °С до постоянной массы. Полученный таким образом оксид цинка имел удельную поверхность порядка 70 м<sup>2</sup>/г и менял цвет с белого на розовый.

Оксалатная технология заключается в следующем. Щавелевую кислоту растворяли в воде, после этого добавляли оксид цинка с удельной поверхностью порядка 5 м<sup>2</sup>/г. Данную смесь загружали в автоклав на 45 минут при температуре 190 °С. Образовавшийся осадок сушили час при 190 °С, затем прокачивали при 350 °С в течении 1 часа. Полученный таким обра-

зом оксид цинка имел удельную поверхность порядка  $47 \text{ м}^2/\text{г}$ , цвет порошка остался белым.



**Рис. 1.** Рентгенограммы образцов: а – карбонатная технология; б – оксалатная технология. 1 – оксид цинка; 2 – оксалат цинка

Помимо сравнения двух технологий, в данной работе для повышения прочностных характеристик гранулята из оксида цинка в качестве добавок использовались гидроксиды щелочных металлов и  $\text{NaHCO}_3$ . В систему данные добавки вносили на стадии формования. Внесение в систему различного количества добавок позволяло получить гранулы с различной прочностью. Наилучшим результатом обладала добавка  $\text{NaHCO}_3$  (таблица 1). Гранулят, содержащий в своем составе гидроксиды калия и лития также обладал повышенной прочностью (10-55 Н), однако для промышленного применения необходима более высокая прочность.

**Таблица 1.** Прочностные характеристики исследуемого хемосорбента

Количество введенного $\text{NaHCO}_3$ , масс. %	Прочность гранул, Н
50	$223,5 \pm 13,1$
20	$151,3 \pm 10,2$
10	$177,5 \pm 10,5$
5	$140,9 \pm 10,1$
2	$144,6 \pm 10,1$

В результате проведенного исследования было выявлено, что оптимальное содержание добавки гидрокарбоната натрия составляет 2 масс. %, по-



скольку внесение большего количества добавки не давало ощутимых результатов, либо снижало содержание основного активного компонента.

Так же было проведено исследование химических составов гидрогенизата при гидрировании тиофена. Газохроматографический анализ показал образование сульфидов, сульфоксидов и сульфонов, которые являются ключевыми участниками реакции гидрирования тиофена в присутствии катализатора. Эти результаты подтверждают протекание процессов как адсорбции, так и гидрирования в системах.

*Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004).*

### Литература

- [1]. *Афанасьев С.В., Садовников А.А., Гартман В.Л., Обысов А.В., Дульнев А.В.* Промышленный катализ в газохимии. Монография. – Самара: АНО «Издательство СНЦ», 2018 г., 160 стр.
- [2] Синтез и свойства каталитических хемосорбентов на основе оксида цинка с добавками переходных металлов / А.В. Афинеевский, Д.А. Прозоров, Д.В. Смирнов [и др.] // Росс. хим. журнал. 2022. Т. 66. № 4. С. 55–62. DOI: 10.6060/rcj.2022664.8.

## СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ БЛОЧНО-ЯЧЕИСТЫХ КОНТАКТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ХЕМОСОРБЦИИ ОКСИДОВ МОЛИБДЕНА И ТЕЛЛУРА

**Сальникова О.Ю., Гаспарян М.Д., Грунский В.Н.**

*ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва*

*E-mail: salnikova\_olga@mail.ru*

Контактные элементы (КЭ) на основе керамических высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ) с нанесенным активным слоем оксида кальция являются перспективным решением для улавливания летучих соединений оксидов молибдена и теллура, образующихся при переработке облученного ядерного топлива (ОЯТ) [1]. Настоящая работа посвящена совершенствованию технологии синтеза таких элементов, обладающих высокой механической, термической и химической устойчивостью, селективностью по отношению к  $\text{MoO}_3$  и  $\text{TeO}_2$  и высокой сорбционной ёмкостью.

Керамические ВПЯМ синтезируются методом репликации структуры открытоячеистого пенополиуретана (ППУ), сочетающим технологии шликерного литья и выгорающих добавок. Вырезанные заготовки исходного ППУ диаметрами 40 мм и высотой 50 мм с размером ячейки 30 ppi пропитываются керамическим шликером, содержащим 50 % масс. зернистого электрокорунда марки F360, 50 % масс. алюмосиликатного связующего с молярным соотношением оксидов алюминия и кремния 1 : 4 и временную технологическую связку – дистиллированную воду [2]. Для повышения сорбционной емкости по оксидам Мо и Те в состав связующего дополнительно вводится до 15 % масс. карбоната кальция.

В результате высокотемпературного обжига с максимальной температурой 1400°C происходит деструкция и удаление ППУ, разложение  $\text{CaCO}_3$  до  $\text{CaO}$  с выделением углекислого газа и твердофазное спекание керамики с образованием жесткого каркаса, состоящего из корунда ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), муллита ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$ ) и анортита ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) – продукта взаимодействия оксида кальция с оксидами алюминия и кремния в основном связующем.

На полученный керамический каркас наносится сорбционно-активный слой ультрадисперсного оксида кальция методом пропитки и последующей термообработки при температуре 900 °C водной суспензии прекурсора – гидроксокарбоната кальция ( $\text{Ca}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ).

Предварительные испытания образцов КЭ в лабораторных условиях, приближенных к условиям проведения процесса высокотемпературной переработки ОЯТ реакторов на быстрых нейтронах (температура 800–850 °C, концентрации  $\text{MoO}_3$  и  $\text{TeO}_2$  в потоке воздуха с расходом до 0,5  $\text{м}^3/\text{ч}$  – 0,001–0,005 г/л) показали сорбционную ёмкость на уровне 0,3 г /г КЭ для обоих оксидов. Основные продукты хемосорбции – молибдат и теллулаты кальция ( $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{Ca}_3\text{TeO}_6$  и  $\text{CaTeO}_3$ ) – свидетельствуют о полном протекании процессов хемосорбции паров оксидов молибдена и теллура и фиксации их в форме устойчивых соединений. В то же время, высокая сорбционная емкость, превышающая теоретически возможную в пересчете на содержание активного слоя, объясняется участием в процессе хемосорбции оксида кальция, находящегося в составе анортита.

Разработанные керамические контактные элементы характеризуются высокой технологичностью, эффективностью улавливания ( $\geq 99\%$ ) и сорбционной емкостью (не менее 0,25 г  $\text{MoO}_3$  ( $\text{TeO}_2$ ) / г КЭ) при масштабировании до опытно-промышленных размеров (диаметр до 100 мм, высота – 50 мм) [3], что позволяет рекомендовать их для применения в составе локальных систем очистки технологических газов в высокотемпературных процессах переработки ОЯТ.

*Работа выполнена при поддержке Проектного направления «Прорыв».*

## Литература

- [1] Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Сальникова О.Ю. и др. // Химическая технология, 2024, Т.25. № 6. С. 232-240.
- [2] Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Беспалов А.В. и др. // Огнеупоры и техническая керамика – 2016. – № 6. – С.3-8.
- [3] Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Мочалов Ю.С., и др. // Химическая технология – 2025. – Т.26. – № 2. – С.73-80.

# **ЗАКОНОМЕРНОСТИ МЕХАНИЗМА КАТАЛИЗА РЕАКЦИИ СУЗУКИ-МИЯУРЫ В ПРИСУТСТВИИ НЕРАСТВОРИМЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ И РАСТВОРИМЫХ ГОМОГЕННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВАНИИ АНАЛИЗА БОЛЬШИХ НАБОРОВ КИНЕТИЧЕСКИХ ДАННЫХ**

**Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В., Лагода Н.А.**

*Иркутский государственный университет, Россия, Иркутск*

*E-mail aschmidt@chem.isu.ru*

Использование моделей машинного обучения (МО) в последние годы становится все более популярным подходом в области каталитических реакций. В большинстве случаев создаваемые модели обладают достаточно высоким уровнем предсказательной способности, однако, в силу их эмпирического характера, не используются для формулировки каких-либо выводов о фундаментальных особенностях исследуемых каталитических процессов.

В результате многолетних исследований нами накоплен большой массив кинетических экспериментальных данных, полученных для реакции Сузуки-Мияуры при варьировании условий ее проведения в широком диапазоне, в том числе, с использованием набора растворимых в условиях процесса и нерастворимых нанесенных на гетерогенные подложки палладиевых предшественников катализатора. Эти данные были использованы для формирования датасетов и тренировки моделей МО, построенных с использованием решающих деревьев, их ансамблей, а также полносвязных нейронных сетей прямого распространения. Полученные модели демон-

стрировали высокие предсказательные способности (величины коэффициентов детерминации  $R^2$  на тестовом множестве варьировались в пределах 0.88 – 0.92) для экспериментов в присутствии как растворимых так и нерастворимых палладиевых предшественников катализатора. Более того, даже при исключении из обучающего множества экспериментов в присутствии гетерогенных предшественников, качество описания тестового множества, в котором, напротив, присутствовали исключительно эксперименты с гетерогенными предшественниками, практически не изменялось ( $R^2 = 0.87 - 0.9$ ). Сохранение удовлетворительной предсказательной способности моделей при различных вариантах использования данных для их тренировки и тестирования, получаемых в присутствии растворимых гомогенных и нерастворимых гетерогенных палладиевых предшественников катализатора, позволяют предположить универсальный путь формирования активных частиц катализатора вне зависимости от природы его предшественника. Ранее такие гипотезы для реакции Сузуки-Мияуры неоднократно формулировались на основании анализов результатов относительно узких серий экспериментов [1]. Применение подходов МО впервые позволяет сделать обоснованный вывод такого типа на основании анализа большого массива экспериментальных данных (более 500 кинетических экспериментов) в широком диапазоне условий проведения реакции.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 24-23-00382)*

### **Литература**

- [1] Biffis A., Centomo P., Del Zotto A., Zecca M. // Chem. Rev. 2018. V. 118. N. 4. P. 2249-2295.

# **ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛАЦЕТАТА ДЕГИДРИРОВАНИЕМ ЭТАНОЛА ИНТЕГРАЦИИ ВВОДА СТАДИИ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ**

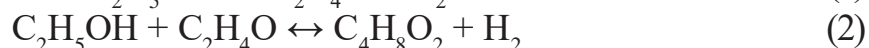
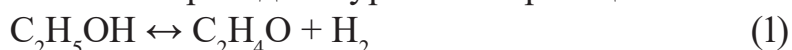
**Семенов И.П., Чикалин В.Ю., Киевская С.Е.**

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет», Россия, г. Москва*

*E-mail: semenov\_i@mirea.ru*

Этилацетат – ключевой продукт промышленного органического синтеза, низкотоксичный растворитель. Его применяют в пищевой, парфюмерной и лакокрасочной промышленности, при производстве пороха. Основным методом промышленного синтеза этилацетата является этерификация уксусной кислоты этанолом. Основные недостатки данного метода: коррозионно-активные среды, наличие кислотных стоков, задействование дорогостоящего сырья (уксусной кислоты), низкий выход ввиду образования воды по целевой реакции.

Существует альтернативный метод промышленного синтеза этилацетата – дегидрирование этанола. Ниже приведены уравнения реакции.



Суммарное уравнение:



В качестве сырья используется одно вещество, процесс протекает на гетерогенном медь-цинк-хромовом катализаторе при температурах 200-280°C и давлениях до 20 атм [1-3]. Данная технология известна с конца прошлого века [4, 5], впервые процесс промышленно реализован в США [6]. В составе реакционной массы реакторов дегидрирования наблюдается промежуточный продукт реакций – ацетальдегид, наличие которого затрудняет схемы выделения товарного продукта, может нарушать качество товарного продукта.

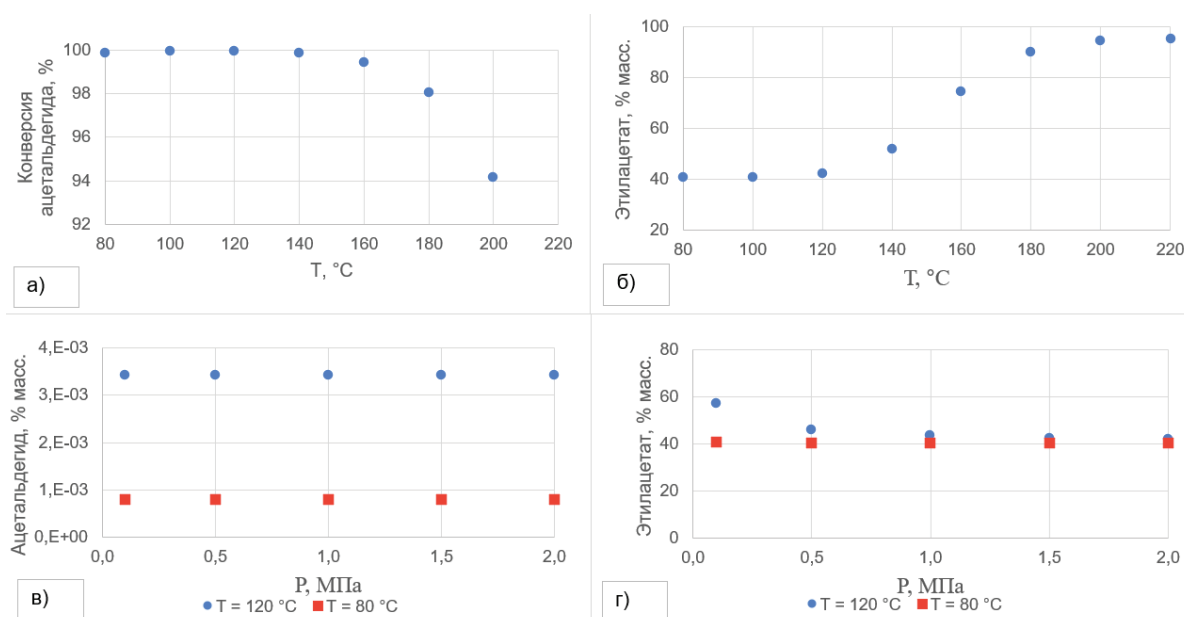
Стадия селективного гидрирования позволит насыщать выделившимся в ходе целевой реакции водородом ацетальдегид, образующийся по уравнению (1). Это способно повысить выход этилацетата по этанолу вви-

ду возврата сырья на блок химического взаимодействия. Процесс гидрирования ацетальдегида при производстве этилацетата исследовался ранее [6, 7], реакция протекает при более низких температурах, чем целевая реакция (до 120 °C), повышение давления с 15 до 45 бар увеличивает конверсию с 95 до 99 %. Возможно вести процессы гидрирования и дегидрирования как на одном и том же катализаторе (Cu-Zn-Cr-Al), так и на 5 % рутениевом на углеродной подложке.

Выполнено моделирование кинетического реактора гидрирования ацетальдегида в программном комплексе с использованием кинетических параметров, приведенных в работах [1,3]. Поток на входе в реактор селективного гидрирования, взятый для моделирования, содержал (% масс.): 0,5 % ацетальдегида, 39,5 % этилацетата, 58 % этанола и 2 % водорода.

В результате моделирования рассчитывался состав реакционной смеси на выходе из реактора и определялась конверсия ацетальдегида в диапазоне изменения температуры и давления. Объемная скорость для всех расчетов 1 ч<sup>-1</sup>.

Результаты представлены на рис. 1.



**Рис. 1.** а) Зависимость конверсии от температуры  $C_2H_4O$  при  $P = 2$  МПа, %; б) Зависимость концентрации  $C_4H_8O_2$  от температуры после реактора при  $P = 2$  МПа, % масс.; в) Зависимость концентрации  $C_2H_4O$  от давления после реактора, % масс.; г) Зависимость концентрации  $C_4H_8O_2$  от давления после реактора, % масс.

Как видно из рис. 1, реакция гидрирования ацетальдегида протекает наиболее благоприятным образом при давлении 2 МПа и температурах не более 80-140 °C. Увеличение температуры понижает конверсию  $C_2H_4O$ , увели-



чение давления, наоборот, повышает. Хотя прирост этилацетата наблюдается при высоких температурах и низких давлениях, существенно важнее наиболее полно удалить ацетальдегид для облегчения нагрузки на подсистему разделения.

На основании кинетического моделирования был подобран режим работы узла селективного гидрирования на пилотной опытно-промышленной установке производительностью 200 л/ч: реакция осуществлялась при давлениях 1,85-1,95 МПа и температуре 78-80 °С.

Результаты сведены в табл. 1.

**Табл. 1.** Результаты исследований на пилотной установке

Точка отбора	№ опыта	Компонент, % масс.				
		H <sub>2</sub> O	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Σ побочных
До реактора	1	8,73	0,37	57,90	29,74	3,26
	2	6,76	0,36	62,73	27,48	2,67
	3	6,75	0,37	60,80	29,27	2,81
После реактора	4	8,28	0,05	55,25	33,08	3,34
	5	8,46	0,04	56,60	32,40	2,50
	6	9,11	0,06	52,58	34,64	3,61

Из таблицы видно, что:

1) Гидрирование ацетальдегида осуществляется до значений 0,04-0,06 % масс. Конверсия ацетальдегида ниже, чем согласно кинетическому моделированию, но достаточна для обеспечения качества товарного продукта.

2) Наблюдается прирост этилацетата, что соответствует данным кинетического моделирования и является дополнительным положительным фактором, так как увеличивает выработку товарного продукта.

В результате работы подобран режим работы узла гидрирования ацетальдегида и показано, что интеграции стадии гидрирования ацетальдегида в технологическую схему процесса получения этилацетата методом дегидрирования этанола целесообразно по двум причинам:

- удаление побочного продукта;
- увеличение выработки основного продукта.

## Литература

- [1] Carotenuro, G. Kinetic study of ethanol dehydrogenation to ethyl acetate promoted by a copper/copper-chromite based catalyst / G. Carotenuro, R. Tesser, M. Di Serio et al. // *Catalysis today*, 2013. – V. 203. – p. 202-210
- [2] Семенов, И.П. Разработка процесса дегидрирования этанола в этилацетат: дис. канд. техн. наук: 05.17.04 «Технология органических веществ». – М.: РТУ МИРЭА, 2013

- [3] Сычева, О.И. Разработка реакционно-ректификационного процесса получения этилацетата дегидрированием этанола : дис. канд. техн. наук: 05.17.04 «Технология органических веществ». – М.: РТУ МИРЭА, 2021
- [4] Iwasa, N. Reforming of ethanol – dehydrogenation to ethyl acetate and steam reforming to acetic acid over copper-based catalysts / N. Iwasa, N. Takezawa // Bull. Chem. Soc. Jpn, 1991. – Vol. 64. – p. 2619-2623
- [5] Tu, Y.-J. Effect of chromium promoter on copper catalysts in ethanol dehydrogenation / Y.-J. Tu, C. Li, Y.-W. Chen // J. Chem. Tech. Biotechnol., 1994. – Vol. 59. – p. 141-147
- [6] Colley S.W. et al. Process for the preparation of ethyl acetate. US Patent 6809217B1, Oct. 26, 2004
- [7] Брей В.В. и др. Способ получения этилацетата. Патент RU 2 650 890 C1, заявл.: 20.10.2016, опубл.: 18.04.2018

## **СИНТЕЗ ЦЕОЛИТА ТИПА ZSM-5 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

**Севергина Е.С., Кравчук Д.А., Каманова Т.А., Румянцев Р.Н., Гордина Н.Е.**

*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Россия, г. Иваново  
E-mail: esevergina@yandex.ru*

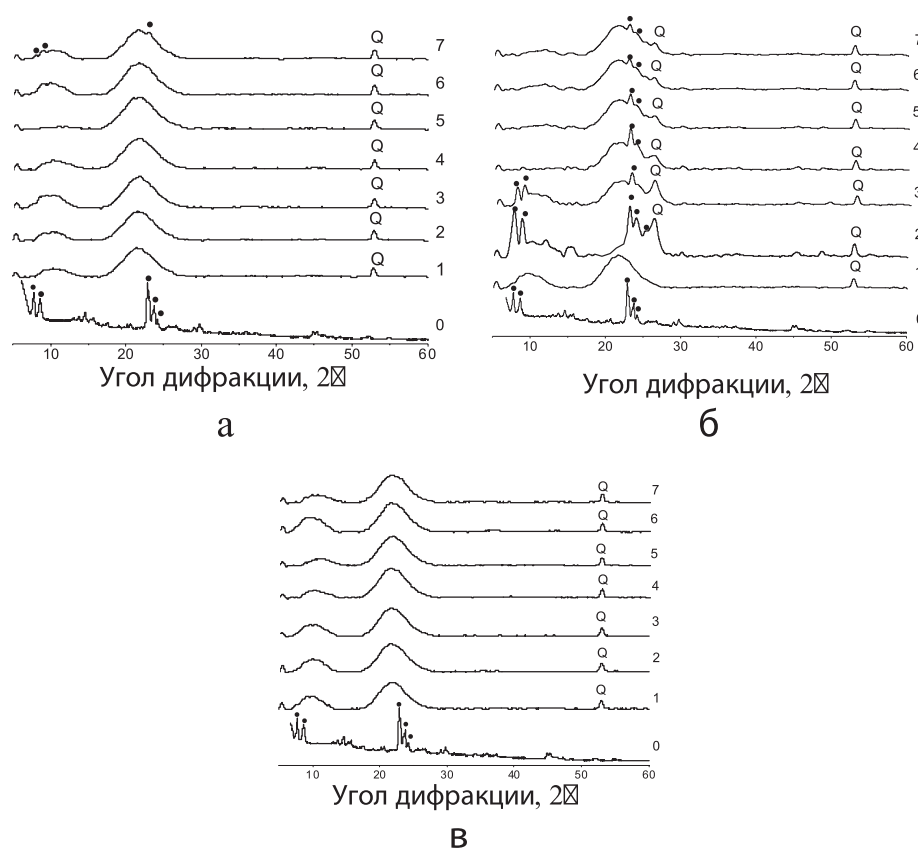
Цеолиты типа ZSM-5 представляют собой высокопористые алюмосиликатные материалы, которые широко применяются в катализе, адсорбции и ионообменных процессах благодаря высокой термической стабильности, регулируемой кислотности и уникальной пористой структуре [1].

Синтез данных цеолитов осуществляется в щелочной среде с использованием гидроксида натрия, который создает требуемую щелочную среду для эффективного синтеза высококристаллического цеолита [2], однако остаточное содержание ионов натрия в конечном материале негативно влияет на его каталитическую активность и сорбционную емкость, что обуславливает необходимость проведения дополнительных стадий модификации для их удаления. Также следует отметить, что традиционные гидротермальные методы синтеза требуют значительных временных и энергетических затрат [3]. Одним из перспективных подходов является использование микроволнового излучения, которое позволяет значительно ускорить процесс кристаллизации за счет равномерного и быстрого нагрева реакционной смеси [4]. Комбинация микроволнового и гидротермального синтеза позволяет существенно модифицировать морфологию кристаллов, регулировать их размеры и оптимизировать текстурные характеристики синтезируемых цеолитов.

Таким образом, целью данной работы является изучение влияния микроволнового излучения в сочетании с гидротермальной обработкой на синтез цеолита типа ZSM-5 с пониженным содержанием  $\text{Na}^+$ .

Образцы готовили методом осаждения:  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{C}_2\text{H}_5\text{ONH}_2 \cdot 50\text{SiO}_2 \cdot 525\text{H}_2\text{O}$ , с силикагелем в качестве основного материала. Исходная смесь подвергалась СВЧ-воздействию в течение 1, 5 и 10 минут. После этого проводился гидротермальный синтез в автоклаве объемом 250 мл при температуре 150 °С в течение 24–168 часов. Сравнение экспериментальных образцов производили с промышленным цеолитом ZSM-5 ( $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ ), производимым компанией «Zeolyst».

На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов: промышленный ZSM-5 («0») и образцы, полученные посредством микроволнового воздействия на исходную смесь в течение 1, 5 и 10 минут.



**Рис. 1.** Рентгенограммы ZSM-5 и экспериментальных образцов при 150 °С:

*а* – обработка СВЧ в течение 1 минуты; *б* – обработка СВЧ в течение 5 минут; *в* – обработка СВЧ в течение 10 минут. 0 – промышленный цеолит ZSM-5, производства «Zeolyst»; 1 – 1 сут.; 2 – 2 сут.; 3 – 3 сут.; 4 – 4 сут.; 5 – 5 сут.; 6 – 6 сут.; 7 – 7 сут.  
Q – кварц

Рентгенофазовый анализ выявил выраженную зависимость кинетики кристаллизации от продолжительности СВЧ-воздействия. При минутной обработке дифракционные признаки цеолитной фазы появляются лишь на 7-е сутки (рис. 1а), что указывает на ограниченное влияние кратковременного микроволнового воздействия, достаточного лишь для инициации кристаллизации. Увеличение времени обработки до 5 минут приводит к значительному ускорению процесса – первые признаки образования цеолитной структуры наблюдаются уже на вторые сутки. Однако дальнейшее увеличение продолжительности гидротермальной обработки приводит к перекристаллизации продукта и в дальнейшем образованию аморфной фазы вызывает (рис.1б). Эти изменения свидетельствуют о структурной трансформации цеолитного каркаса в менее упорядоченные алюмосиликатные образования, что подтверждается данными дифрактограмм, снятых с образцов, подвергнутых 10-минутному СВЧ-воздействию (рис. 1с).

Рентгеноструктурные исследования выявили идентичность параметров кристаллической решетки синтезированного (рис. 1б-2) и промышленного ZSM-5 при пятикратном уменьшении концентрации  $\text{Na}^+$  в экспериментальном образце (табл. 1).

**Таблица 1.** Характеристика микроструктуры и мольные отношения компонентов ZSM-5

Система	Показатели качества продукта кристаллизации				Мольные отношения компонентов при $\text{МЭА/SiO}_2=1$ , $\text{H}_2\text{O/SiO}_2=10,5$	
	Содержание кристаллической фазы цеолита по отношению к эталону, %	ОКР <sup>1</sup> , Å	d, Å	МД <sup>2</sup>	Si / Al	Na / Si
Цеолит ZSM-5 (производства «Zeolyst»)	99±1	213±2	3,88±0,05	0,67±0,05	24,51	0,06
Экспериментальный образец (СВЧ –5 мин., ГК – 2 сут.)	96±3	216±2	3,86±0,05	0,69±0,05	28,67	0,01

1ОКР – область когерентного рассеивания, Å;

2МД – микродеформации.

Проведенные исследования позволили установить оптимальные параметры синтеза цеолита ZSM-5 с пониженным содержанием натрия: 5-минутное микроволновое воздействие и 2-суточная гидротермальная кри-

сталлизация обеспечивают образование продукта с содержанием кристаллической фазы  $96 \pm 3$  мас. %.

*Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004)*

### Литература

- [1] *Ma Qing Yuan, Huang Zhen, Xuan Ren et al.* Effects of ZSM-5 zeolite on pyrolysis of polystyrene: from stabilizing to catalyzing // Turkish Journal of Chemistry. 2023. V. 47: N. 4, Article 6.
- [2] *Chen H.L., Ding J., Wang Y.M.* One-step synthesis of mesoporous ZSM-11 composites through a dual-template method // New Journal of Chemistry. 2014. V. 38. N. 1. P. 308-316.
- [3] *Nguyen D.K., Dinh V.P., Nguyen H.Q. et al.* Zeolite ZSM-5 synthesized from natural silica sources and its applications: a critical review // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 2023. T. 98. №. 6. С. 1339-1355.
- [4] *Гордина Н.Е., Румянцев Р.Н., Борисова Т.Н. и др.* Использование комбинаций ультразвуковой обработки и микроволновой кристаллизации для интенсификации процессов синтеза мембран на основе цеолита типа LTA // Журнал катализаторов и адсорбентов. 2023. Т. 16. № 1. С. 4556.

## КАТАЛИЗАТОР СТК, НЕ СОДЕРЖАЩИЙ ОКСИД ЖЕЛЕЗА

**Шаркина В.И., Серегина Л.К., Макрушин Н.А.**

*ООО «НИАП КАТАЛИЗАТОР» Новомосковск, Россия*

*E-mail: vesat@yandex.ru*

В настоящее время в промышленности широко эксплуатируется железохромовый катализатор высокотемпературной конверсии СО (СТК). Несмотря на это постоянно проводится работа по его усовершенствованию в плане введения промотирующих добавок, снижению или исключению содержания железа и  $\text{Cr}^{+6}$ .

Целью работы является получение катализатора высокотемпературной конверсии СО, не содержащего соединений железа. Для этого приготовлен ряд образцов с определенным химическим составом при различных условиях синтеза и термообработки. Путем детального изучения формирования образцов с различным химическим составом и условиями приготовления,

получена система, которая по фазовому составу, нами обоснована как оптимальная; катализатор содержит соединения цинка и алюминия с промоторами. На рентгенограмме высушенного образца присутствуют дифракционные линии, которые идентифицировать не удалось.

При терморазложении полнота удаления газообразных соединений по данным ДТА наблюдается при 342-400 °С, что послужило основанием прокалывать приготовленные образцы в изотермическом режиме до 400°С. Фазовый состав прокаленных образцов довольно сложный; на рентгенограммах образцов, прокаленных при различных температурах, выявлен только оксид цинка.

Образец, приготовленный при оптимальных условиях был испытан в течении 48 часов при условии: состав газа – CO 13,0 % об., CO<sub>2</sub> – 8,0 % об., остальное – азотоводородная смесь (ABC); объемная скорость 10000 час<sup>-1</sup>, соотношение пар/газ- 0,43, температура 330°С. Полученные данные по испытаниям образца представлены в таблице, из которой видно, что в процессе испытания зарубежный аналог снизил активность на большую величину, чем приготовленный образец.

**Таблица** Активность образцов СТК

Катализатор	Время, час	Степень превращения СО	Константа скорости, К <sub>р</sub>	Потеря, активности, %
Зарубежный аналог	10	0,33	1,28	
	28	0,28	1,05	
	39	0,25	0,86	
	48	0,22	0,76	33,3
Приготовленный образец	15	0,48	2,37	
	35	0,45	1,95	
	48	0,39	1,89	18,7

Можно отметить, что разработан катализатор СТК, не содержащий оксид железа, обладающий высокими активностью и стабильностью, что обусловлено особенностью технологии и фазовым составом системы, при получении которой на стадии синтеза при определенных условиях происходит одновременное взаимодействие исходных соединений с хромовой кислотой с образованием сложных взаимозамещенных соединений, которые после термообработки до 400 °С образуют высоко дисперсные сложные соединения шпинельной структуры. Полученные положительные результаты позволили перейти на приготовление укрупненной партии образца катализатора с использованием промышленного оборудования. По данным РФА прокаленный образец по фазовому составу соответствовал лабораторному образцу.



Таким образом, многочисленные результаты исследований лабораторных образцов и укрупненной партии СТК показали возможность приготовления катализатора среднетемпературной конверсии СО не содержащего оксида железа, что является перспективным направлением в области создания отечественного катализатора для процесса высокотемпературной конверсии монооксида углерода.

## **АКТИВНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ** **$\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{M}_x\text{Ce}_{0.9-x}\text{O}_2$** **(M – Sm, Nd, Bi, Ti, Fe, Sn; X = 0.05-0.20)** **В КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ**

**Шелепин И.В.<sup>1</sup>, Либерман Е.Ю.<sup>1</sup>, Загайнов И.В.<sup>2</sup>**

*<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, E-mail: ivan.shelepin@yandex.ru.*

*<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия.*

В настоящее время все большее внимание привлекают гетерогенные катализаторы на основе сложных оксидов, содержащих редкоземельные и переходные металлы. Данные катализаторы обладают высокой каталитической активностью и стабильности. Для повышения каталитической активности и стабильности проводят допирование диоксида церия ионами d- и f-элементов. Допанты со схожими или меньшими радиусами инкорпорируются в решетку  $\text{CeO}_2$ , при этом возрастает количество кислородных вакансий, что приводит к увеличению каталитической активности [1, 2].

Высокой активностью обладают системы Cu-Mn-Ce-O. Известно, что допирование медью или марганцем приводит к синергетическому эффекту – снижению температуры каталитической реакции и уменьшению энергии активации, поэтому они считаются активными и перспективными допантами [3, 4]. Твердые растворы на основе диоксида церия и этих допантов хорошо зарекомендовали себя в процессах окисления СО,  $\text{CH}_4$ , а также в фотокатализе.

В данной работе были синтезированы системы  $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{M}_x\text{Ce}_{0.9-x}\text{O}_2$  (M = Sm, Nd, Bi, Ti, Fe, Sn) методом соосаждения с последующим прокаливанием при температуре 500°C [5]. Проведена характеристика синтезированных катализаторов следующими методами: РФА (ДРОН-3М,  $\text{CuK}_\alpha$

излучение), ПЭМ (Omega Leo-912AB), СЭМ, Рамановская спектроскопия (Horiba LabRAM Evolution, комнатная температура, 532 нм), низкотемпературная адсорбция азота (TriStar 3000 Micromeritics, BET-BJH при 77K), газовая хроматография и т.д. Каталитическую активность образцов (масса 0,1 г) в окислительной реакции деструкции кармуазина исследовали в фотокаталитической установке. Процесс проводится под воздействием светодиода 100 W (360-365 нм). Определение концентрации кармуазина исследовалось на спектрофотометре КФК-3 при  $\lambda=517$  нм. Испытания проводили при концентрации кармуазина 20 мг/л и добавлении перекиси водорода 3 % в интервале температур 50–60 °С. Проведено исследование каталитической активности образцов (масса 0.3 г) в модельной реакции окисления СО на установке с проточным реактором. Используемая модельная газовая смесь имела следующий состав (об.%): СО – 1; O<sub>2</sub> – 2; N<sub>2</sub> – баланс. Исследования проведены при объемном расходе газовой смеси 60 мл/мин в интервале температур 20–500 °С.

**Таблица 1.** Основные характеристики синтезированных образцов

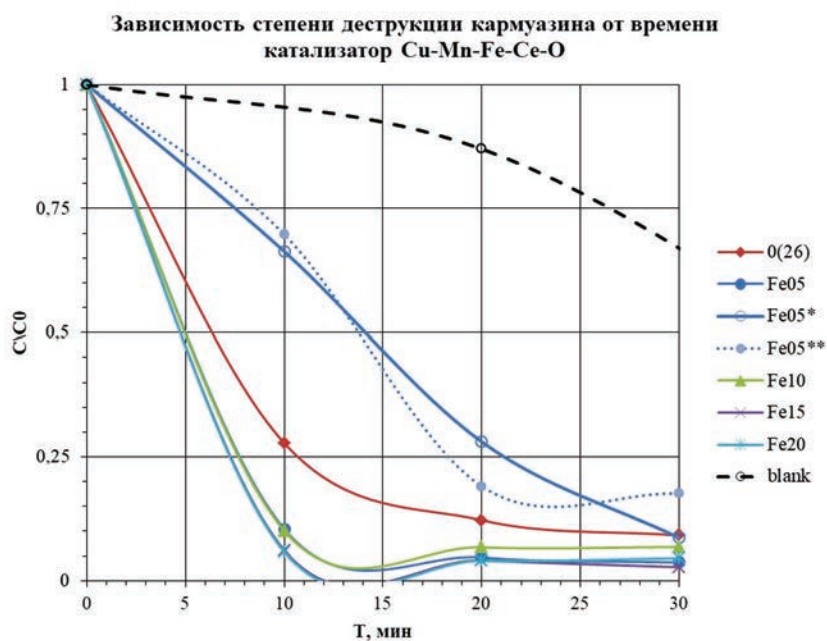
№	Образец	Размер кристаллитов, нм	Параметр решётки, Å	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Суммарный объём пор, см <sup>3</sup> /г
0	Cu <sub>0.08</sub> Mn <sub>0.02</sub> Ce <sub>0.9</sub> O <sub>2</sub>	9	5.4064	79	0.213
Sn05	Cu <sub>0.08</sub> Mn <sub>0.02</sub> Sn <sub>0.05</sub> Ce <sub>0.85</sub> O <sub>2</sub>	7	5.3991	84	0.191
Sn10	Cu <sub>0.08</sub> Mn <sub>0.02</sub> Sn <sub>0.10</sub> Ce <sub>0.80</sub> O <sub>2</sub>	5	5.3883	87	0.110
Sn15	Cu <sub>0.08</sub> Mn <sub>0.02</sub> Sn <sub>0.15</sub> Ce <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub>	6	5.3838	85	0.164
Sn20	Cu <sub>0.08</sub> Mn <sub>0.02</sub> Sn <sub>0.20</sub> Ce <sub>0.70</sub> O <sub>2</sub>	7	5.3733	92	0.191
Fe05	Cu <sub>0.08</sub> Mn <sub>0.02</sub> Fe <sub>0.05</sub> Ce <sub>0.85</sub> O <sub>2</sub>	6	5.3960	108	0.210
Fe10	Cu <sub>0.08</sub> Mn <sub>0.02</sub> Fe <sub>0.10</sub> Ce <sub>0.80</sub> O <sub>2</sub>	8	5.4009	94	0.258
Fe15	Cu <sub>0.08</sub> Mn <sub>0.02</sub> Fe <sub>0.15</sub> Ce <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub>	6	5.3933	121	0.210
Fe20	Cu <sub>0.08</sub> Mn <sub>0.02</sub> Fe <sub>0.20</sub> Ce <sub>0.70</sub> O <sub>2</sub>	5	5.3893	114	0.211
Bi05	Cu <sub>0.08</sub> Mn <sub>0.02</sub> Bi <sub>0.05</sub> Ce <sub>0.85</sub> O <sub>2</sub>	8	5.4130	93	0.161
Bi10	Cu <sub>0.08</sub> Mn <sub>0.02</sub> Bi <sub>0.10</sub> Ce <sub>0.80</sub> O <sub>2</sub>	7	5.4184	96	0.120
Bi15	Cu <sub>0.08</sub> Mn <sub>0.02</sub> Bi <sub>0.15</sub> Ce <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub>	7	5.4215	97	0.117
Bi20	Cu <sub>0.08</sub> Mn <sub>0.02</sub> Bi <sub>0.20</sub> Ce <sub>0.70</sub> O <sub>2</sub>	6	5.4259	89	0.090
Sm05	Cu <sub>0.08</sub> Mn <sub>0.02</sub> Sm <sub>0.05</sub> Ce <sub>0.85</sub> O <sub>2</sub>	10	5.4078	86	0.189
Sm10	Cu <sub>0.08</sub> Mn <sub>0.02</sub> Sm <sub>0.10</sub> Ce <sub>0.80</sub> O <sub>2</sub>	8	5.4061	96	0.247
Sm15	Cu <sub>0.08</sub> Mn <sub>0.02</sub> Sm <sub>0.15</sub> Ce <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub>	6	5.4046	112	0.174
Sm20	Cu <sub>0.08</sub> Mn <sub>0.02</sub> Sm <sub>0.20</sub> Ce <sub>0.70</sub> O <sub>2</sub>	7	5.4015	101	0.217
Nd05	Cu <sub>0.08</sub> Mn <sub>0.02</sub> Nd <sub>0.05</sub> Ce <sub>0.85</sub> O <sub>2</sub>	8	5.4156	100	0.202
Nd10	Cu <sub>0.08</sub> Mn <sub>0.02</sub> Nd <sub>0.10</sub> Ce <sub>0.80</sub> O <sub>2</sub>	7	5.4209	103	0.170
Nd15	Cu <sub>0.08</sub> Mn <sub>0.02</sub> Nd <sub>0.15</sub> Ce <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub>	7	5.4306	95	0.200
Nd20	Cu <sub>0.08</sub> Mn <sub>0.02</sub> Nd <sub>0.20</sub> Ce <sub>0.70</sub> O <sub>2</sub>	6	5.4377	83	0.160

Основные характеристики синтезированных образцов представлены в таблице 1. Образование твердых растворов подтверждено результатами экспериментов по РФА. Средний размер кристаллитов существенно не изменялся и варьировался в диапазоне 5–10 нм. Образование монофазного продукта – твердого раствора со структурой флюорита, также было

подтверждено результатами электронной дифракции SAED и Рамановской спектроскопией. Согласно ПЭМ, образцы имеют агломерированную структуру. Отдельные близкие к сферическим наночастицы имели размер около 4–10 нм, что соответствует размеру кристаллитов, рассчитанных по уравнению Шеррера. частиц, размер индивидуальных почти сферических наночастиц составлял 4-10 нм. При введении третьего допанта удельная поверхность увеличивалась. Для образцов характерны полимодальное распределения пор по размерам в диапазоне 2-20 нм.

Была проведена каталитическая активность синтезированных образцов в модельной реакции окисления монооксида углерода. Катализатор  $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Nd}_{0.05}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_2$  имеет самую низкую температуру окисления ( $T_{100\%} = 130\text{ }^\circ\text{C}$ ). Стоит отметить, что образцы с минимальным содержанием третьего допанта  $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{M}_{0.05}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_2$  ( $\text{M} - \text{Sm, Nd, Bi, Ti, Sn}$ ) имеют температуру полного окисления ниже, чем у образцов с большим содержанием. Это, по-видимому, связано с большей гомогенностью твердого раствора и увлечением количества кислородных вакансий.

Также определена активность в фотокаталитической реакции окислительной деструкции кармуазина. С течением времени протекания процесса степень деструкции увеличилась (рис. 1). Как видно, системы, содержащие небольшое количество третьего допанта, увеличивают активность катализаторов. Дальнейшее повышение содержания допанта приводит к снижению активности. Добавка третьего допанта, особенно Fe и Bi, приводит к положительному эффекту.



**Рис. 1.** Зависимость степени деструкции кармуазина от продолжительности эксперимента. Катализатор Cu-Mn-Fe-Ce-O

В результате данной работы были получены стабильные и перспективные катализаторы на основе диоксида церия. Системы, содержащие небольшое количество третьего допанта, увеличивают активность катализаторов. Дальнейшее повышение содержания допанта приводит к снижению активности. Разработанные катализаторы в дальнейшем могут быть использованы в качестве носителей активного компонента в фотокатализе и в системах газоочистки.

### Литература

- [1] *Trovarelli A.* Catalysis by Ceria and Related Materials. – 2-nd edition – London: Imperial College Press, 2013. – 888 p.
- [2] *Zagaynov I.V., et al.* Ceria-based solid solutions for environmental application // IOP conf. ser.: Mater. Sci. Eng. – 2020 – V. 848 – P. 012098.
- [3] *Zagaynov I.V., et al.* Perspective intermediate temperature ceria based catalysts for CO oxidation // Appl. Cat. B – 2018 – V. 236 – P. 171-175
- [4] *Zagaynov I. V. et al.* Gd-Bi-M-Ce-O (M= Cu, Zr, Ni, Co, Mn) ceria-based solid solutions for low temperature CO oxidation // Ceram. Int. – 2021 – V. 47 – P. 8142-8149.
- [5] *Zagaynov I.V., et al.* Investigation of structure and morphology of Cu-Mn-Zr-Ce-O solid solutions // Lett. Mater. – 2018. – V. 8. – P. 135-139.

## **РАЗРАБОТКА ЧИСЛЕННОЙ МОДЕЛИ ЦИКЛИЧЕСКОЙ РАБОТЫ АДсорбЦИОННОГО АККУМУЛЯТОРА МЕТАНА КОНФОРМНОЙ КОНСТРУКЦИИ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОПОРИСТЫХ МОНОЛИТНЫХ АДсорбЕНТОВ**

**Шелякин И.Д., Меньщиков И.Е., Чугаев С.С., Школин А.В., Фомкин А.А.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Россия, Москва*

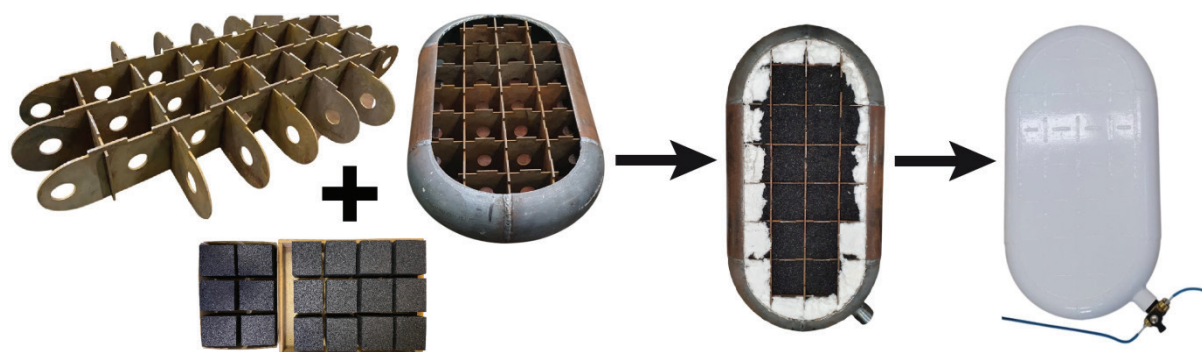
*E-mail: shelyakinid@phychе.ac.ru*

На сегодняшний день хранение и транспортировка природного газа (ПГ) осуществляется при помощи компримирования до высоких давлений порядка 20 МПа (КПГ) или ожижения при криогенных температурах в районе 110 К. Альтернативным способом хранения и транспортировки ПГ мо-

жет выступать технология адсорбированного природного газа (АПГ). Данная технология позволяет аккумулировать метан при пониженных давлениях и умеренных температурах, обеспечивая повышенную энергоэффективность, а также пожаро- и взрывобезопасность, сохраняя достаточные емкостные характеристики системы [1]. Также применение адсорбентов в качестве концентраторов газа позволяет дополнительно повысить общую безопасность технологии за счет эффекта физической сорбции: молекулы метана находятся в «связанном» состоянии с поверхностью адсорбента.

Одним из перспективных направлений применения АПГ является газомоторный транспорт различных категорий, в том числе легковой. Существенное снижение давления в системах АПГ по сравнению с КПГ позволяет осуществить переход к новым конструкциям конформного типа, позволяющим эффективно использовать свободное пространство автомобиля. Одним из вариантов конструктивного исполнения является сотовая конструкция, имеющая силовые перегородки, которые могут значительно повысить равномерность внутреннего теплового поля, что является актуальным при борьбе с тепловыми эффектами адсорбции и десорбции, значительно занижающими емкостные показатели бака [1, 2].

Объектом данного исследования является стальной конформный аккумулятор природного газа объемом 24 л и рабочим давлением до 5 МПа (Рис. 1).



**Рис. 1.** Конструкция адсорбционного конформного аккумулятора ПГ

В качестве адсорбента был выбран нанопористый промышленный углеродный адсорбент KS-НА. Для повышения удельной объемной емкости системы исходный рассыпной адсорбент был компактирован в виде упрочненных моноблоков [1, 2] с насыпной плотностью около  $700 \text{ кг/м}^3$  и емкостью газа на уровне  $180\text{-}200 \text{ нм}^3/\text{м}^3$ .

По данным низкотемпературной адсорбции азота были определены основные параметры используемого адсорбента: удельный объем микропор

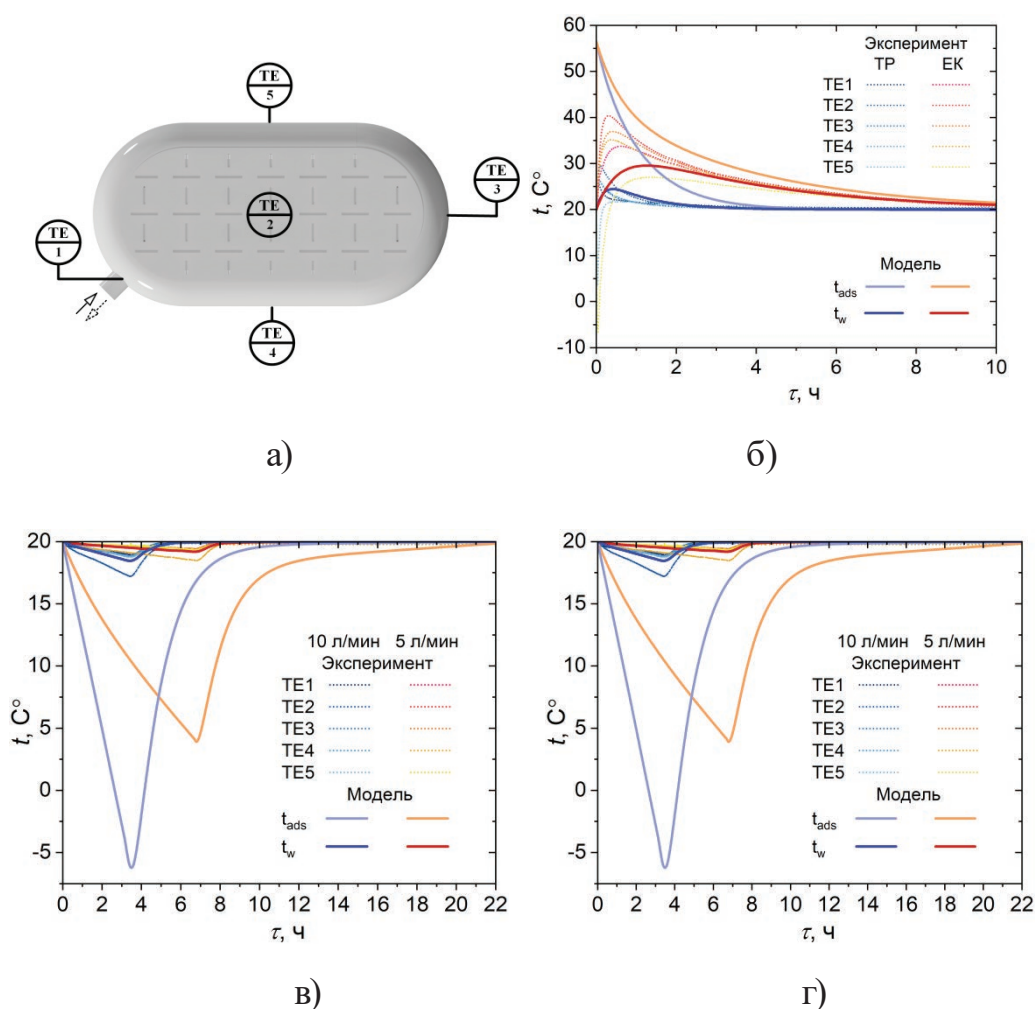


$W_0 = 0,60 \text{ см}^3/\text{г}$ , удельная поверхность по БЭТ  $S_{\text{БЭТ}} = 1380 \text{ м}^2/\text{г}$ . Измерены его теплофизические свойства при  $20 \text{ °C}$ : теплопроводность  $\lambda_s = 0,33 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$  и теплоемкость  $C_s = 910 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$ .

Для снижения влияния тепловых эффектов адсорбции и десорбции была разработана система терморегулирования – внешняя водяная рубашка, обеспечивающая терморегулирование (ТР) аккумулятора. Также проводилось исследование в отсутствии дополнительного ТР при естественной конвекции (ЕК).

Для исследования циклической работы была выполнена серия заливок с последующей выдачей газа в режимах ТР и ЕК, причем выдача осуществлялась для двух вариантов расхода: 5 и 10 л/мин.

По полученным экспериментальным данным осуществлялось численное исследование циклической работы адсорбера при помощи моде-



**Рис. 2.** Сопоставление результатов моделирования (средней температуры стенки  $t_w$  и адсорбента  $t_{\text{ads}}$ ) с показаниями датчиков TE1-5 на поверхности адсорбера (а) для процесса заправки в условиях ТР и ЕК (б) и выдачи с расходом 5 и 10 л/мин в условиях ЕК (в) и ТР (г).



ли с сосредоточенными параметрами на основе описанной в работе [1]. Принципиальным отличием модифицированной модели является учет неоднородности температуры для системы «адсорбент-газ-адсорбат» и стенок адсорбера за счет введения дополнительного уравнения теплового баланса. Далее проводилась верификация модели на основе экспериментальных данных.

На Рисунке 2 представлены результаты численного моделирования (средняя температура стенки адсорбера  $t_w$  и адсорбента  $t_{ads}$ ), сравниваемые с показаниями датчиков ТЕ1-5, расположенных на поверхности аккумулятора (а), для процесса заправки конформного бака до 5 МПа в условиях ТР и ЕК (б) и выдачи газа с расходом 5 и 10 л/мин в условиях ТР (в) и ЕК (г).

По результатам моделирования видно, что средние температуры стенки  $t_w$  хорошо соответствуют показаниям датчиков ТЕ1-5, а ТР позволило повысить среднюю температуру адсорбента при выдаче на 5-8 °С в диапазоне расходов 5-10 л/мин. Также из результатов моделирования для разработанного конформного бака был определен коэффициент внутренней теплоотдачи от стенок к адсорбционному слою  $\alpha$ , составивший 1,5-2 Вт/(м<sup>2</sup>·К). Полученная модель может быть использована при расчете циклической работы конформного бака в том числе на других режимах.

*Исследование проведено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 24-79-00135*

## Литература

- [1] *Men'shchikov I.E., Shkolin A.V., Strizhenov E.M. et al.* Thermodynamic behaviors of adsorbed methane storage systems based on nanoporous carbon adsorbents prepared from coconut shells // *Nanomaterials*. 2020. 10. P. 1–26
- [2] *Strizhenov E.M., Chugaev S.S., Men'shchikov I.E. et al.* Experimental study of heat transfer in adsorbed natural gas storage system filled with microporous monolithic active carbon // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2021. 2116. 012085.

# **КИНЕТИКА И МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ НЕОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА В ПРОПИЛЕН НА КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ ТИПА ZSM-5**

**Шевченко А.А.<sup>1</sup>, Писаренко Е.В.<sup>1</sup>, Пономарев А.Б.<sup>2</sup>**

*<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Россия, Москва*

*E-mail: Anetta.Shev@yandex.ru., evpisarenko@mail.ru.*

*<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений РАН имени А.Н. Несмеянова, Россия, Москва, E-mail: abronom@gmail.com.*

Пропилен является одним из важнейших продуктов химической промышленности, который используется для производства полипропилена, акролеина, полиакрилонитрила, акриловой кислоты и т.д. Из-за растущего спроса на пропилен традиционные технологии каталитического крекинга и пиролиза углеводородного сырья уже не могут обеспечить потребности промышленности. В связи с этим в последние годы все больше внимания уделяется альтернативной технологии дегидрирования пропана. Это объясняется низкими ценами на источники пропана из-за широкой добычи сланцевого газа и высоким выходом пропилена. Реакция дегидрирования требует высокой температуры проведения (450-650°C) для достижения оптимальной конверсии пропана, что приводит к образованию большого количества кокса. Использование катализаторов на основе Pt с добавлением Sn, Zn, Cu и Fe позволяет частично решить эту проблему и достигнуть высокой активности, селективности и стабильности [1-2].

С использованием метода влажной пропитки были получены катализаторы на основе цеолитов ZSM-5, модифицированных платиной, медью и цинком различного состава (0,5 %Pt-0,7 %Na/ZSM-5; 2 %Cu-0,5 %Pt-0,7 %Na/ZSM-5; 0,5 %Pt-2 %Zn-0,7 %Na/ZSM-5; 2 %Cu-0,5 %Pt-1 %Zn-0,7 %Na/ZSM-5; 1 %Cu-0,5 %Pt-1 %Zn-0,7 %Na/ZSM-5). Катализаторы №4-5 показали наилучшие результаты по активности, селективности и стабильности работы в реакции дегидрирования пропана (селективность по пропилену – 97,06 %, конверсия пропана – 28,02 %, константа дезактивации – 0,006 ч<sup>-1</sup>).

Эксперименты по изучению кинетики реакции дегидрирования пропана проводили в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора

при температурах 520-580 °С, давлении 0,1-1,0 атм., расходе сырья 1,0-5,0 ч<sup>-1</sup>, мольном отношении Н<sub>2</sub>/С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub> 0-0,5. Длительность испытания катализаторов в проточном реакторе составляла 8 ч. Всего было поставлено 40 кинетических экспериментов. Заметного снижения активности в каждом единичном опыте обнаружено не было.

При моделировании процесса получения пропилена были рассмотрены уже существующие и научно обоснованные конкурирующие механизмы химической реакции дегидрирования пропана [3-4]. Всего было рассмотрено 4 механизма, для каждого из них была построена соответствующая кинетическая модель (табл. 1).

Таблица 1. Кинетика реакции дегидрирования пропана

Механизм	Кинетическая модель
$\begin{aligned} &C_3H_8 + 3\Theta \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_{+1}} C_3H_6\Theta + 2H\Theta \\ &C_3H_6\Theta \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_{+2}} C_3H_6 + \Theta \\ &2H\Theta \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_{+3}} H_2 + 2\Theta \end{aligned} \quad (M)$	$r_1 = \frac{k_{12} \cdot K_{(1)} \cdot K_{(3)} \cdot P_{C_3H_8} \cdot P_{H_2}^{-1}}{1 + K_{(1)} \cdot K_{(3)} \cdot P_{C_3H_8} \cdot P_{H_2}^{-1} + K_{(3)}^{-0,5} \cdot P_{H_2}^{0,5}}$
$\begin{aligned} &C_3H_8 + 2\Theta \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_{+1}} C_3H_7\Theta + H\Theta \\ &C_3H_7\Theta + \Theta \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_{+2}} C_3H_6\Theta + H\Theta \\ &C_3H_6\Theta \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_{+3}} C_3H_6 + \Theta \\ &2H\Theta \xrightleftharpoons[k_{-4}]{k_{+4}} H_2 + 2\Theta \end{aligned} \quad (M)$	$r_2 = \frac{k_1 \cdot \left( P_{C_3H_8} - \frac{P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}}{K_p} \right)}{(1 + K_2 \cdot P_{C_3H_6} + K_3^{0,5} \cdot P_{H_2}^{0,5})^2}$ <p><math>r_i</math> – скорость реакции, атм/с;  <math>P_i</math> – парциальное давление <math>i</math>-го компонента, атм;  <math>k_i</math> – константа скорости реакции;  <math>K_p</math> – константа равновесия реакции, атм;  <math>K_i</math> – константа адсорбционно-десорбционного равновесия</p>
$\begin{aligned} &C_3H_8 + 2\Theta \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_{+1}} C_3H_7\Theta + H\Theta \\ &C_3H_7\Theta + \Theta \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_{+2}} C_3H_6\Theta + H\Theta \\ &C_3H_6\Theta \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_{+3}} C_3H_6 + \Theta \\ &2H\Theta \xrightleftharpoons[k_{-4}]{k_{+4}} H_2 + 2\Theta \end{aligned} \quad (M)$	$r_3 = \frac{k_1 \cdot P_{C_3H_8} \cdot P_{H_2}^{-0,5} - k_2 \cdot P_{H_2}^{0,5} \cdot P_{C_3H_6}}{(1 + K_3 \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}^{-0,5} + K_4 \cdot P_{H_2}^{0,5} + K_5 \cdot P_{C_3H_6})^2}$
$\begin{aligned} &C_3H_8 + \Theta \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_{+1}} C_3H_7\Theta H \\ &C_3H_7\Theta H + \Theta \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_{+2}} C_3H_6\Theta H + H\Theta \\ &C_3H_6\Theta H \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_{+3}} C_3H_6 + H\Theta \\ &2H\Theta \xrightleftharpoons[k_{-4}]{k_{+4}} H_2 + 2\Theta \end{aligned} \quad (M)$	$r_4 = \frac{k_1 \cdot P_{C_3H_8} - k_2 \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}}{1 + K_3 \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}^{0,5} + K_4 \cdot P_{H_2}^{0,5} + K_5 \cdot P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}}$

Все механизмы дегидрирования пропана включают в себя следующие основные этапы:

1. Диффузия (перенос) молекулы пропана к активному центру, находящемуся в порах катализатора.

2. Адсорбция пропана на активном центре. Молекула пропана прикрепляется к поверхности катализатора.

3. Протекание реакции дегидрирования на поверхности активного центра катализатора. Под действием катализатора связь С-Н в молекуле пропана разрывается. Атом водорода отщепляется от молекулы пропана. Образуется алкен с двойной связью (пропилен).

4. Десорбция продуктов. Пропилен и водород отрываются от поверхности катализатора.

5. Диффузия продуктов реакции дегидрирования к внешней поверхности границы катализатора. Диффузия через пограничный слой продуктов реакции в ядро потока.

Константа скорости реакции ( $k_i$ ) и константа адсорбционно-десорбционного равновесия ( $K_i$ ) были рассчитаны с использованием уравнения Аррениуса (формула 1). Константа равновесия реакции ( $K_p$ ) была рассчитана на основании эмпирических выражений, полученных для энтальпии и энтропии реакции, зависящих от температуры:

$$\begin{cases} k_i = k_{0i} \cdot \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right) \\ K_i = K_{0i} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_r H_i}{RT}\right) \\ K_p = \exp\left(\frac{\Delta_r S}{R} - \frac{\Delta_r H}{RT}\right) \end{cases} \quad (1)$$

где  $k_{0i}$  и  $K_{0i}$  – предэкспоненциальные множители;  $E_{ai}$  – энергия активации, кДж/моль;  $T$  – температура реакции, К;  $R$  – универсальная газовая постоянная, кДж/(моль·К);  $\Delta_r H$  – изменение энтальпии, кДж/моль;  $\Delta_r S$  – изменение энтропии, (кДж/моль·К).

Модель 2 является наилучшей среди совокупности конкурирующих моделей. На основании результатов кинетических экспериментов методом наименьших квадратов были оценены ее параметры:  $k_{01} = 0,1418 \text{ с}^{-1}$ ;  $E_{a1} = 44,7 \text{ кДж/моль}$ ;  $K_{02} = 8,106 \text{ атм}^{-1}$ ;  $\Delta_r H_2 = 94,3 \text{ кДж/моль}$ ;  $K_{03} = 1,013 \text{ атм}^{-1}$ ;  $\Delta_r H_3 = 238,9 \text{ кДж/моль}$ . С использованием критерия Бартлетта была показана адекватность модели 2 экспериментальным данным.

Таким образом, предложены новые модифицированные катализаторы дегидрирования пропана с селективностью свыше 90 % и конверсией пропана, близкой к равновесной, при всех условиях проведения экспериментов. Изучена кинетика реакции дегидрирования пропана в проточном реакторе. Для четырех предложенных механизмов реакции построены соответствующие

ющие им конкурирующие кинетические модели. С использованием критерия Бартлетта проверена адекватность этих моделей экспериментальным данным. По результатам эксперимента методом нелинейных наименьших квадратов оценены параметры модели 2.

### **Литература**

- [1] Zheng Y., Zhang X., Li J., An J., et al. // Chinese Journal of Catalysis, 2024. V. 65. P. 40-69
- [2] Zhou J., Zhang Y., Liu H., Xiong C., et al. // Nano Research. 2023. V. 16. P. 6537-6543
- [3] Rongjie H., Yipu W., Hongsheng W., Lundin S.B., et al. // Applied Thermal Engineering. 2021. V. 193. 16952
- [4] Rimaz S., Kosari M., Chen L., Xi S., et al. // Applied Catalysis A: General. 2022. V. 643. 118751

## **СТРЕСС-ЭФФЕКТ АДсорбЦИОННО- СТИМУЛИРОВАННОЙ ДЕФОРМАЦИИ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТОВ**

**Школин А.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Яковлев В.Ю.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Россия, Москва*

*E-mail: shkolin@phychе.ac.ru*

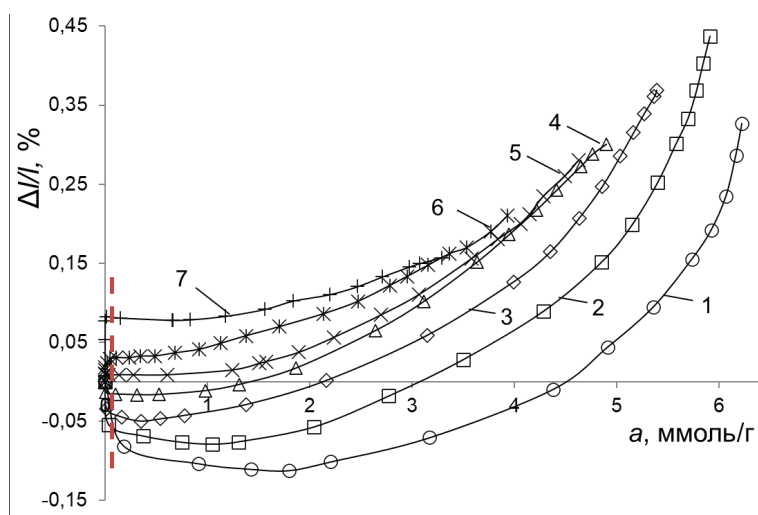
Эффект адсорбционной деформации микропористых материалов, известен и научно исследуется с начала прошлого века. Для большинства микропористых материалов деформация, вызванная адсорбцией, не превышает величины около 1 % [1, 2], и поэтому в технических расчетах часто ею пренебрегают. Однако такое упрощение справедливо для традиционных адсорбционных технологий, работающих при небольших избыточных давлениях и мезопористых материалах. С развитием адсорбционных процессов в область высоких давлений учет неинертности адсорбента становится актуальной задачей. Наиболее актуальные задачи связаны с предотвращением эффектов разрушения адсорбентов в процессе адсорбции и стимулированной ей деформации, ввиду чего актуальной становится задача выявления условий, в которых происходят экстремальные деформационные эффекты.



В связи с этим, для установления условий проявления экстремальных деформационных эффектов микропористых адсорбентов в процессе адсорбции газов, в работе исследована деформация рекуперационного микропористого углеродного адсорбента, применяемого в процессах очистки природного газа, стимулированная адсорбцией метана и диоксида углерода в широких интервалах давлений и температур.

Деформацию исследуемого углеродного адсорбента при адсорбции метана и диоксида углерода измеряли при давлениях от  $10^{-6}$  до 10 МПа в интервале температур от 213 до 393 К по методике, описанной в [3]. Деформацию гранул считали изотропной в соответствии с [4].

Результаты экспериментального исследования зависимости относительной линейной деформации микропористого углеродного адсорбента в зависимости от адсорбции метана в интервале температур от 213 до 393 К и абсолютных давлений от 1 Па до 100 бар (10 МПа) представлены на рис. 1.



**Рис. 1.** Зависимость относительной линейной деформации микропористого углеродного адсорбента от адсорбции метана (а) и диоксида углерода (б) при температурах Т, К: 1 – 213; 2 – 243; 3 – 273; 4 – 293; 5 – 313; 6 – 353; 7 – 393.

*Символы – экспериментальные данные; линии – сплайн аппроксимация.*

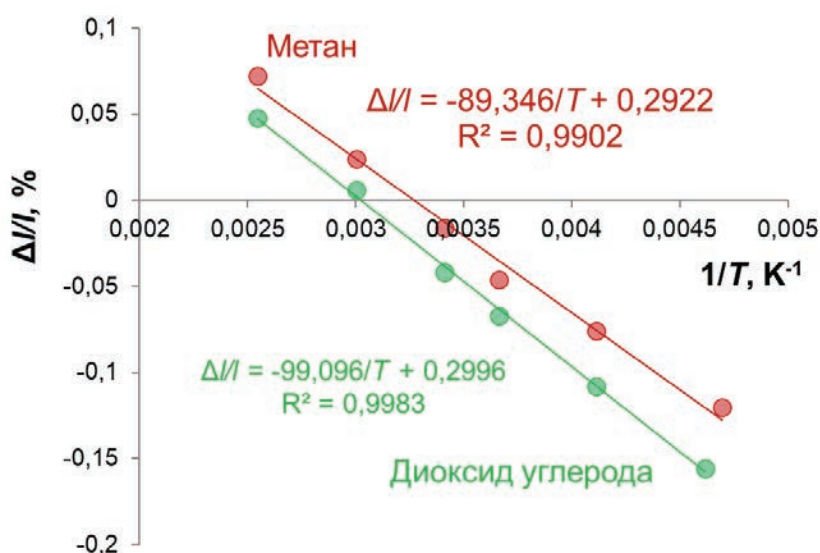
*Пунктирная линия – величина адсорбции, соответствующая заполнению одна молекула в микропоре [4]*

Как следует из рис. 1, резкие начальные «стресс-эффекты», адсорбент испытывает при величинах заполнений в среднем до одной молекулы на микропору. Для анализируемой адсорбционной системы «углеродный адсорбент – метан» эта величина соответствует адсорбции около 0,12 ммоль/г. Затем с ростом адсорбции адсорбент несколько сжимается при низких (ме-



нее 293 К) температурах эксперимента, и после прохождения минимума, ввиду уменьшения среднего расстояния между адсорбированными молекулами, и нарастания сил отталкивания наблюдается расширение адсорбента. Тем не менее, наиболее интенсивные изменения деформации адсорбента наблюдаются именно в начальной области заполнения при адсорбции первых молекул. При этом, изостерическая зависимость экстремального начального изменения деформации в координатах  $\Delta l/l = f(1/T)$  хорошо аппроксимируется прямой вне зависимости от адсорбата, рис. 2.

Причины резкого начального деформационного скачка, вероятно, определяются свойствами твердого тела – адсорбента. По всей видимости, адсорбент в вакууме находится в преднапряженном состоянии, условия которого определяются как самим твердым телом и его пористостью, так и температурой. В процессе адсорбции роль первых молекул в микропорах чрезвычайно важна. При попадании первых молекул адсорбтива в адсорбент происходит переход термодинамической системы от однокомпонентного состояния «адсорбент» к многокомпонентному «адсорбент – адсорбат». Молекулы адсорбата по транспортным порам преимущественно проникают в микропоры, расположенные в нанокристаллитах, и за счет ван-дерваальсовых взаимодействий с поверхностью противоположных стенок микропор, приводит к изменению баланса сил в твердом теле, и вызывает его интенсивную деформацию.



**Рис. 2.** Зависимость начального стресс-эффекта адсорбционно-стимулированной деформации микропористого углеродного адсорбента при адсорбции диоксида углерода и метана от обратной температуры

При этом как следует из рис. 2, интенсивность температурной зависимости начального деформационного скачка увеличивается с повышением энергии взаимодействия адсорбат – адсорбент. На рис. 2. для деформации при адсорбции диоксида углерода наблюдается больший угловой коэффициент чем для метана.

*Исследование выполнено в рамках государственного задания Минобрнауки РФ № 125012200583–5 «Физико-химия межфазных границ».*

### **Литература**

- [1] *G.Y. Gor, P. Huber, N. Bernstein Adsorption-induced deformation of nanoporous materials – A review // APPLIED PHYSICS REVIEWS. 2017. 4(1). 011303/24.*
- [2] *Фомкин А.А., Школин А.В., Пулин А.Л., Меньщиков И.Е. и др. Адсорбционная деформация адсорбентов // Коллоидный журнал. – 2018. – Т. 80. – №. 5. – С. 610–619.*
- [3] *Школин А.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А. Метод измерения деформации нанопористых материалов, стимулированной адсорбцией газов и паров // Российские нанотехнологии. – 2022. – Т. 17, № 6. – С. 858–864.*
- [4] *Shkolin, A.V., Men'shchikov, I.E., Khozina, E.V. et al. Isotropic and anisotropic properties of adsorption-induced deformation of porous carbon materials // Adsorption. – 2023. – V.29. – P 237–253.*

## **ВЫСОКАЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ И СТЕПЕНЬ ВОССТАНОВЛЕНИЯ – НЕОЧЕВИДНАЯ СВЯЗЬ**

**Синева Л.В., Грязнов К.О., Асалиева Е.Ю., Урванов С.А., Мордкович В.З.**

*ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Россия, г. Москва, г. Троицк  
E-mail: sinevalv@tisnum.ru*

Катализаторы на основе металлов VIII группы широко применяются во множестве гидрогенизационных процессов. Практически неизменным требованием их эксплуатации является предварительная восстановительная обработка, условия которой, как правило, подобраны эмпирически.

В связи с появлением в практике новых катализаторов на композитных носителях, которые позволяют повышать эффективность процессов, встает необходимость более глубокого понимания химизма формирования и осо-

бенностей активных металлических центров. В том числе это важно для Co катализаторов синтеза Фишера–Тропша (СФТ).

СФТ – потенциальный путь превращения углеродсодержащего сырья в экологически чистое топливо или химические вещества. В низкотемпературном варианте используют нанесенные кобальтовые катализаторы, активной в которых считается частично восстановленная фаза, содержащая металлическую и оксидную фазы кобальта. Принято считать, что оптимальной для кобальтовых катализаторов СФТ является степень восстановления 50–80 %, однако экспериментальное обоснование для этого вывода отсутствует. Кроме того, механизм СФТ до сих пор до конца не выяснен. Бартоломью в 1991 г. показал [1], что в низкотемпературном процессе на Co катализаторах СО гидрируется до метана по двум маршрутам: на кристаллитах металлического кобальта и на границе раздела фаз между металлическим кобальтом и оксидной составляющей. Лapidус в 2000 г. дополнил эту теорию [2], предположив, что центры второго типа ответственны за рост углеводородной цепи.

СФТ является структурно-чувствительной реакцией. Его показатели зависят от размера частиц активного металла, степени его восстановления и взаимодействия с носителем [1,3], которые в свою очередь во многом зависят от природы носителя. В пропиточных кобальтовых катализаторах на основе многокомпонентных носителей активный металл распределяется между несколькими разнородными поверхностями одновременно, поэтому важнейшими представляются следующие вопросы:

1. Является ли степень восстановления активного металла аддитивной величиной?
2. Необходима ли высокая степень восстановления для достижения высокой производительности стационарного слоя катализатора?

Таким образом, цель работы – установить, как формируется степень восстановления Co, нанесенного на многокомпонентный носитель, и ее роль в обеспечении высокой производительности гранулированного катализатора для одnoreакторного СФТ.

В качестве объекта исследований использовали промышленный катализатор S2 (ИНФРА), представляющий собой сложную многокомпонентную систему, содержащую помимо кобальта (20 %) терморасширенный графит (ТРГ) как теплопроводящую добавку (16 %), цеолит НВ (24 %) в качестве источника кислотных центров и бемит Disperal P2 (Sasol) в качестве связующего (40 %). Активный металл при нанесении может расположиться на каждом из этих компонентов. Катализатор сравнения S2p был аналогичного состава, однако в качестве связующего был использован бемит Pural SB. Для измерения степени восстановления Co, нанесенного на отдельные компоненты, носители готовили прессованием прокаленных в условиях получе-

ния носителя S2 и S2p порошков, 20 % Co наносили пропиткой как и в случае фабричных катализаторов. Катализаторы S2 и S2p были приготовлены экструзией пасты, содержащей ТРГ, цеолит и бемит, с последующей термообработкой и нанесением Co.

Все образцы восстанавливали в токе  $H_2$  ( $OC=3000 \text{ ч}^{-1}$ ) при 0,1 МПа и  $400^\circ\text{C}$ . Степень восстановления Co ( $X_{Co}$ ) определяли волюмометрически.

Степень восстановления Co, нанесенного на чистые ТРГ и цеолит НВ, превышала 90 % (Рис. 1), тогда как степень восстановления Co, нанесенного на носители, полученные из бемитов, не превышала 20 %. Причем в случае Pural SB она была выше, чем в случае Disperal P2 – 24 % против 14. Степень восстановления Co в катализаторе S2p была также выше (49 %), чем S2 (20 %). Интересно, что разница в степени восстановления Co, нанесенного на прокаленные Disperal P2 и Pural SB, была меньше, чем в катализаторах на их основе. Это можно объяснить различной химической активностью оксидов алюминия, образовавшихся из Disperal P2 и Pural SB, которая она могла оказать влияние на распределение Co между компонентами носителя и на размер его кристаллитов.

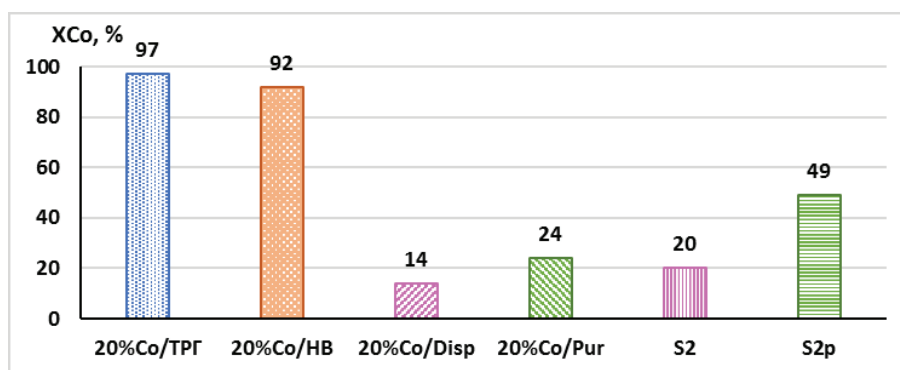


Рис. 1. Влияние состава носителя на степень восстановления Co

Химическую активность прокаленных Disperal P2 и Pural SB оценивали по количеству ОН-групп на их поверхности методом термического анализа: по литературным данным потери массы выше  $130^\circ\text{C}$  связаны именно с ними [4]. Установлено, в частности, что на поверхности  $Al_2O_3$ , образовавшегося из Disperal P2, содержится на ~20 % больше ОН-групп, что позволяет предложить его большую активность. Это может способствовать образованию меньших по размеру кристаллитов  $Co_3O_4$  и металлического Co после восстановительной обработки [5]. Вероятно, этим объясняется различие в степени восстановления Co, нанесенного на прокаленные Disperal P2 и Pural SB.

Тестирование катализаторов S2 и S2p в СФТ (2 МПа) в непрерывном режиме в течение 900 ч показало, что производительность мало зависела от типа бемита при тестировании менее 450 ч и была заметно выше в присутствии катализатора на основе Disperal P2 при более длительном тестировании – через 876 ч эта разница составляла 11 % (Рис. 2). Кроме того, по данным РФА размер частиц  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в случае Pural SB растет гораздо быстрее в ходе СФТ, что может объяснять низкую стабильность.

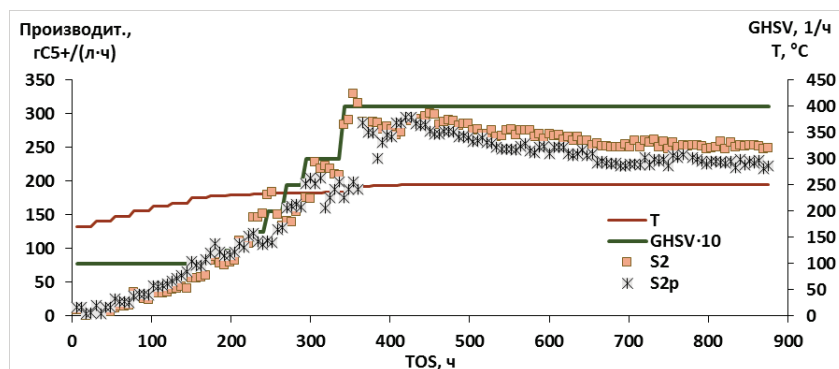


Рис. 2. Зависимость производительности S2 и S2p от времени

Следует подчеркнуть, что оба катализатора достигают одинаковой высокой производительности –  $\sim 300$  г/(л·ч) – через  $\sim 450$  ч работы, несмотря на разницу в 2,5 раза в степени восстановления Co. Следовательно, для достижения высокой производительности высокая степень восстановления не является необходимым условием.

Таким образом, получены ответы на поставленные вопросы:

1. Степень восстановления Co, нанесенного на многокомпонентный носитель, не является аддитивной величиной, а контролируется наиболее трудновосстанавливаемым компонентом.
2. Высокая степень восстановления не является необходимым условием высокой производительности Co катализатора СФТ.

## Литература

- [1] Johnson B.G., Bartholomew C.H., Goodman D.W. // J. Catal. 1991. V.128. P. 231-247.
- [2] Ланидус А.Л., Крылова А.Ю. // Российский химический журнал. 2000. Т. 44. №1. С. 43-56.
- [3] Shiba N.C., Liu X., Yao Y. // Reactions. 2023. V. 4. P. 420-431.
- [4] Rahmati M., Huang B., Mortensen M.K., et al // J. Catal. 2018. V. 359. P. 92-100.
- [5] Ji L., Lin J., Zeng H.C. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. No 8. P. 1783-1790.

# **СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ХЕМОРЕЗИСТИВНЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА**

**Синило Д.А., Захарова Н.В.**

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет), Россия, Санкт-Петербург*

*E-mail: sinilodanil.1@mail.ru*

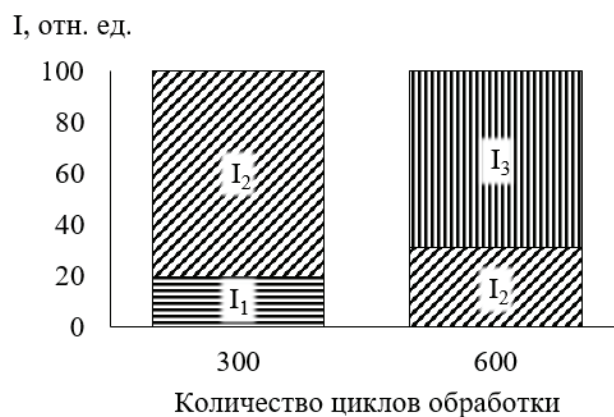
В последние годы, в свете современных тенденций технологического прогресса, наблюдается растущий интерес к нанотехнологическим процессам как к ключевому инструменту для создания гетерогенных катализаторов, микро- и нанoeлектронных устройств, а также синтеза функциональных покрытий. Эти материалы перспективны для использования в газочувствительных сенсорах, что позволяет улучшить мониторинг воздуха на промышленных предприятиях и снизить количество чрезвычайных ситуаций. Одним из наиболее перспективных направлений являются металлооксидные хеморезистивные сенсоры, работающие на основе изменения сопротивления при адсорбции газа. Особенно интересны титаноксидные покрытия, полученные методом молекулярного наплаивания (МН), также известного как атомно-слоевое осаждение (АСО) или Atomic Layer Deposition (ALD). Диоксид титана, благодаря своей высокой химической стабильности и адсорбционной способности, является одним из лучших кандидатов для детектирования кислорода [1-2].

Синтез титаноксидных покрытий осуществляли методом МН при температуре 220 °С, остаточном давлении в реакторе  $10^3$  Па путем многократной попеременной обработки парами  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$  поверхности керамических пластин и датчиков на их основе с нанесенными платиновыми встречно-штыревыми электродами и микронагревателем с обратной стороны. В результате чередования этапов химической адсорбции на активных центрах поверхности и удаления избытка реагентов и продуктов реакции после проведения 300 и 600 циклов обработки были получены образцы с тонкими пленками  $\text{TiO}_2$ .

Для определения координационного состояния атомов титана в титаноксидных структурах на поверхности керамических пластин использовали метод электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО). На рисунке 1 приведены результаты математического разделения спектров ЭСДО, описываемых распределением Ферми-Дирака [3] в виде диаграммы



соотношения интенсивностей полос ( $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$ ), характеризующих вклад образованных титаноксидных структур на поверхности подложки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с различным координационным окружением атома титана в общее поглощение ( $I$ , отн.ед.).



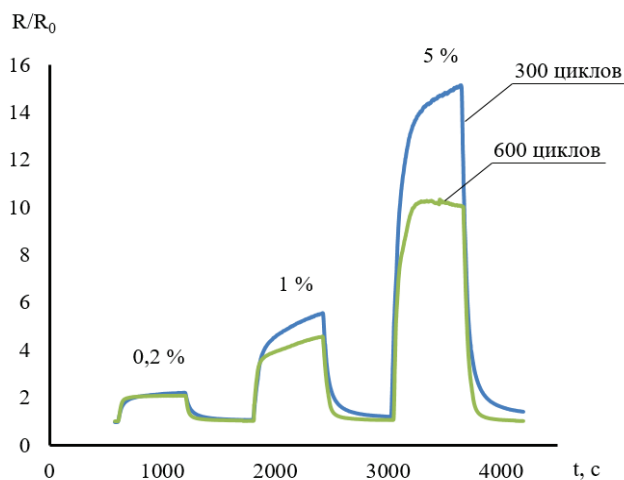
**Рис. 1.** Соотношение интенсивностей из спектров ЭСДО в зависимости от числа циклов МН

На начальном этапе формирования титаноксидных слоев (300 циклов), атомы титана взаимодействуют с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , образуя алюмотитанатные комплексы, в которых атомы титана и алюминия связаны через кислородные мостиковые связи ( $\text{Al-O-Ti}$ ). Интенсивность данной полосы  $I_1 = 20$ , характеризуется более широкой запрещенной зоной ( $E_g = 4,5$  эВ). Также образуются комплексы с тетраэдрически координированным титаном ( $E_g = 3,5$  эВ) с интенсивностью полосы  $I_2 = 80$ . По мере увеличения количества циклов (до 600 циклов МН) происходит постепенная реорганизация поверхности, что приводит к формированию более упорядоченных титаноксидных структур, близких к анатазу ( $I_3 = 70$ ). Эти структуры отличаются меньшей величиной ширины запрещенной зоны ( $E_g = 3,2$  эВ) и более низкой концентрацией дефектов, что связано с улучшением их кристаллической структуры.

Измерение отклика датчиков с 300 и 600 циклами молекулярного насыщения при концентрации кислорода 0,2, 1, 5 об. %  $\text{O}_2$ , источником которого служил синтетический воздух, осуществляли по величине изменения сопротивления полученных покрытий и вычисляли по соотношению  $R/R_0$ , где  $R$  – сопротивление пленки при заданной концентрации кислорода,  $R_0$  – сопротивление в среде высокочистого аргона марки «5.5» (ТУ 2114–006–45905715–2010). Характер отклика газовых сенсоров с проводимостью (n-типа), к которым относится диоксид титана, как правило, проявляется

в увеличении сопротивления сенсора, связанный с акцепторным характером взаимодействия адсорбированного кислорода [2].

На рисунке 2 представлены кинетические кривые сигналов сенсоров при различных концентрациях кислорода и температуре детектирования 300 °С. Полученные результаты свидетельствуют о том, что газочувствительность титаноксидных покрытий, синтезированных методом МН, зависит от количества циклов обработки.



**Рис. 2.** Изменение отклика титаноксидной пленки к кислороду при  $T = 300\text{ °C}$  в зависимости от числа циклов МН

При 300 циклах наблюдается более высокий начальный отклик сенсора, что связано с большим количеством активных центров адсорбции, обусловленных дефектами структуры, такими как кислородные вакансии и границы зерен кристаллитов. Эти дефекты усиливают адсорбцию газа-аналита, что и приводит к более высокому отклику сенсора. Однако нестабильность сигнала и длительное время достижения плато указывают на низкую стабильность таких покрытий, что ограничивает их применение в газовых сенсорах. В то же время, при 600 циклах обработки формируется более упорядоченная структура титаноксидного покрытия, что хорошо согласуется с данными ЭСДО и обеспечивает стабильный газочувствительный отклик, несмотря на меньшую его величину.

Таким образом, для создания стабильных и эффективных газовых сенсоров оптимальным является увеличение количества циклов обработки методом МН до 600, что позволяет сформировать покрытия с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

## Литература

- [1] *Соснов, Е.А.* Нанотехнология молекулярного наслаивания в производстве неорганических и гибридных материалов различного функционального назначения (обзор). I. История создания и развития метода молекулярного наслаивания / Е.А.Соснов, А.А.Малков, А.А.Малыгин // Журнал прикладной химии. – 2021. – Т. 94, № 8. – С. 967-985.
- [2] Oxygen detection using nanostructured TiO<sub>2</sub> thin films obtained by the molecular layering method / A.S.Mokrushin, E.P.Simonenko, N.P.Simonenko, [et al.] // Applied Surface Science. 2019. Vol.463. P.197-202.
- [3] Патент RU 2022617223. ESDR: Программа для разделения спектров диффузного отражения / Е.А.Соснов. – заявл. №2022613122, от 04.03.2022; опубл. 19.04.2022 // Программы для ЭВМ. Базы данных. Топологии интегральных микросхем. – 2022. – № 4. – 1 с.

## ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (II) ИЗ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

**Смирнов Д.В., Прозоров Д.А., Афинеевский А.В.**

*ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, г. Иваново*

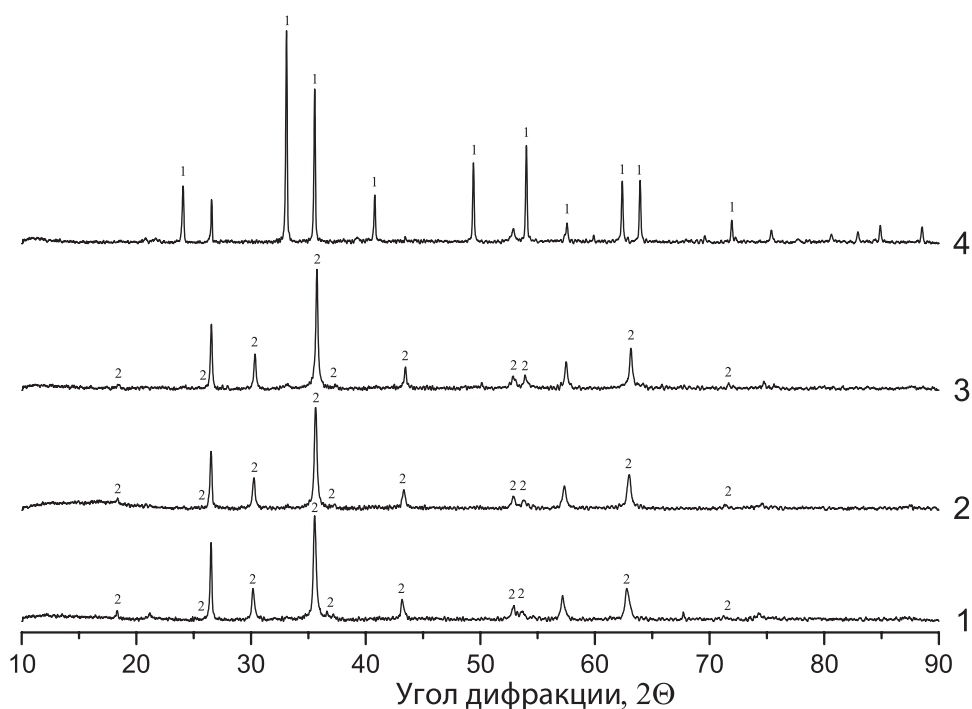
*E-mail: morgandvs37@gmail.com*

Катализаторы используют в больших объемах для синтеза разнообразных веществ. Одними из достаточно распространенных являются катализаторы на основе железа.

Производство алюминия связано с большим количеством отходов содержащих в своем составе железо. Объемы таких отходов составляют миллионы м<sup>3</sup> в год и их переработка в полезные продукты является актуальной задачей.

В работе была произведена переработка железосодержащих отходов месторождения Заволжского химического завода. Образцы предварительно сушили для удаления излишней влаги. Энергодисперсионный анализ показал содержание железа в количестве  $63 \pm 1,6$  %. Остальную массу составляли кислород и различные примеси в количествах до 3 %.

Далее, с целью получения оксида железа более высокой чистоты образцы прокаливали при температурах 300, 500 и 1000 °С. Рентгенофазовый анализ полученных образцов представлен на рисунке 1.



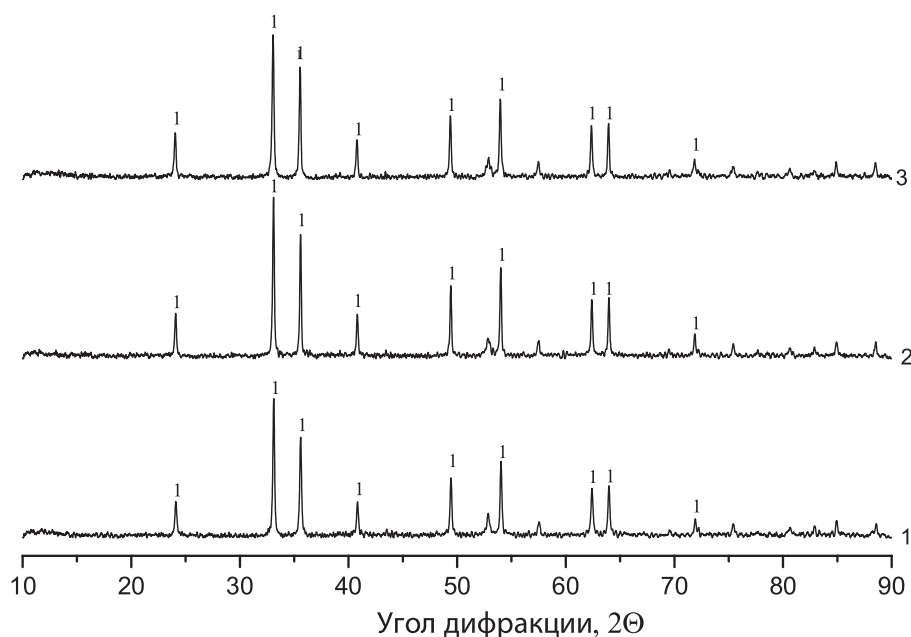
**Рис. 1.** Рентгенограммы образцов исходного сырья просушенного и прокаленного при температурах: 1 – 125; 2 – 300; 3 – 500; 4 – 1000 °С. Цифрами на рисунке обозначены пики, отвечающие за: 1 –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 2 –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Расшифровка рентгенограмм с помощью базы данных МИНКРИСТ показала, что основные пики отвечают фазам оксидов железа ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при температуре прокаливания 300 и 500 °С и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при 1000 °С). На рентгенограммах также присутствовали слабоинтенсивные пики, которые соответствуют примесям.

Поскольку избавиться от присутствия примесей прокаливанием не удалось, была проведена обработка полученных образцов кислотами, такими как соляная, серная и азотная. По данным энергодисперсионного анализа наименьшее количество примесей оставалось после обработки соляной кислотой, поэтому в дальнейшем использовались именно эти образцы.

Далее очистка оксида железа производилась методом осаждения его из раствора. В качестве осадителя использовался раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  с концентрацией 25 %. Жидкая фаза, полученная после обработки исходного сырья соляной кислотой, смешивалась с осадителем до достижения pH 9-10. Затем образцы сушили при 85 °С для удаления влаги и прокаливались при 500 °С.

Рентгенофазовый анализ образцов после осаждения представлен на рисунке 2.



**Рис. 2** – Рентгенограммы образцов полученных с помощью осадителя, где температура предварительного прокаливания: 1 – 300 °С; 2 – 500 °С; 3 – 1000 °С. Цифрами на рисунке обозначены пики, отвечающие за  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Анализ рентгенограмм показал, что в результате осаждения из раствора был получен  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  вне зависимости от температуры прокаливания исходного сырья перед обработкой кислотой. Результаты, полученные энергодисперсионным анализом, указывают на снижение количества примесей в готовом образце до 1,23 – 2,8 %, что позволяет использовать данный оксид железа в качестве исходного сырья для приготовления катализаторов.

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2024-481.*

# ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ ОРТОВАНАДАТОВ РЗМ В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА

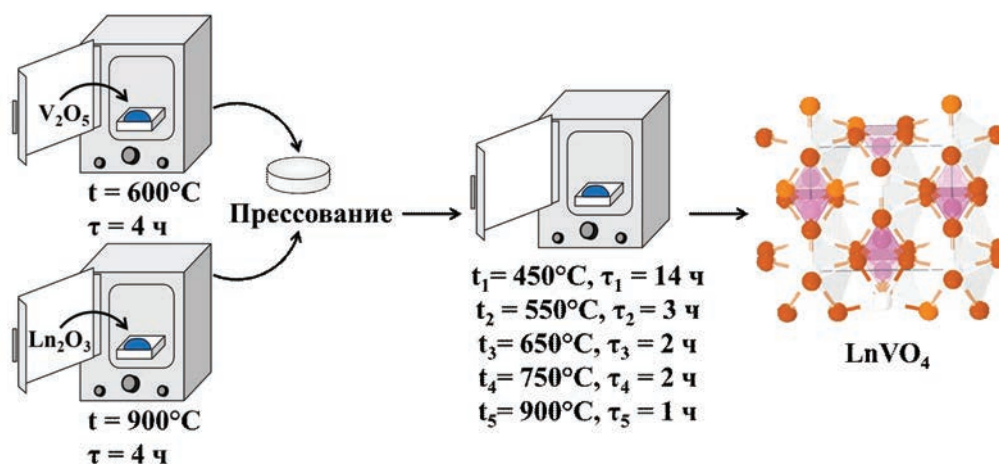
**Батырева С.С., Кивгазова П.В., Смирнова С.С., Маркова Е.Б.**

*ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы», Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.*

*E-mail: smirnova\_ss@pfur.ru*

Редкоземельные металлы (РЗМ) играют ключевую роль в катализе процессов крекинга углеводородов благодаря своим уникальным электронным и кислотно-основным свойствам. Их Льюисова кислотность, обусловленная наличием незаполненных 4f-орбиталей, способствует поляризации и разрыву связей C–H и C–C в углеводородах, что приводит к увеличению выхода легких олефинов, таких как этилен и пропилен [1].

Ванадийсодержащие соединения (например,  $V_2O_5$ ,  $VO_x$  на носителях) демонстрируют высокую активность в реакциях дегидрирования легких алканов за счет обратимой смены степени окисления ванадия ( $V^{4+} \leftrightarrow V^{5+}$ ) [2]. Однако их недостаток – склонность к дезактивации из-за спекания или блокировки активных центров углеродистыми отложениями. Здесь синергия с РЗМ становится перспективным решением.



**Рисунок 1.** Схема получения ванадатов РЗМ ( $LnVO_4$  ( $Ln = La, Pr, Sm, Gd, Er, Lu$ ))



Для исследования каталитической активности ортованадатов лантаноидов образцы были получены методом твердофазного синтеза по схеме, представленной ниже (рис. 1).

Все синтезированные образцы были изучены методом рентгенофазового анализа (РФА) для определения структуры и уточнения параметров элементарной ячейки. РФА проводили на рентгеновском дифрактометре с Тэта-Тэта гониометром Ultima IV (Rigaku, Япония). Использовали  $\text{CuK}\alpha$ -излучение с шагом сканирования  $0,02^\circ$  и временем экспозиции 1 секунда. Диапазон измерения углов  $2\theta=10-100^\circ$  (рис. 2).

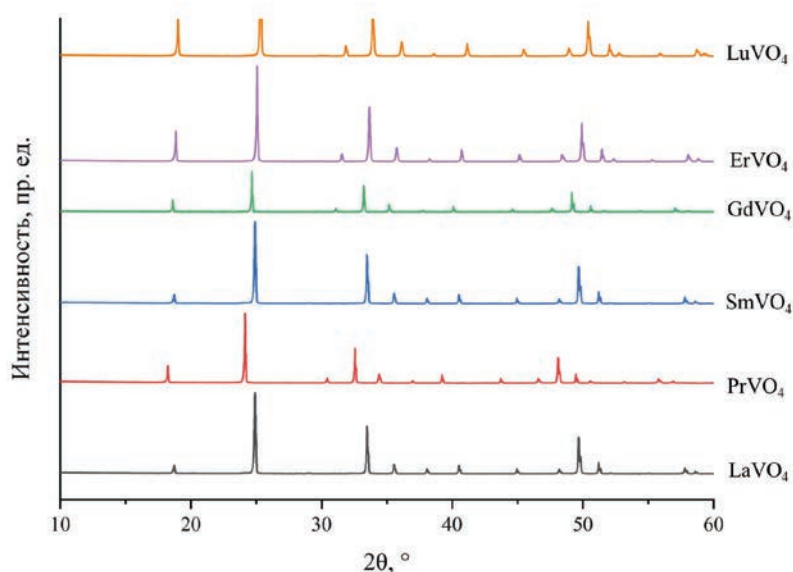


Рисунок 2. Дифрактограммы образцов  $\text{LnVO}_4$

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки ортоваиадатов лантаноидов

	<b>a, Å</b>	<b>c, Å</b>	<b>c/a</b>	<b>V, Å<sup>3</sup></b>
$\text{LaVO}_4$	7,44	6,50	0,874	359,79
$\text{PrVO}_4$	7,3640	6,4654	0,8780	350,61
$\text{SmVO}_4$	7,2654	6,3876	0,8792	337,18
$\text{GdVO}_4$	7,2131	6,3491	0,8802	330,34
$\text{ErVO}_4$	7,0973	6,2721	0,8837	315,94
$\text{LuVO}_4$	7,0263	6,2329	0,8871	307,71

Параметры пористой структуры образцов были определены из изотерм адсорбции паров азота при температуре 77 К, измеренных на автоматической высоковакуумной установке ASAP 2020-MP Micromeritics, США в интервале

относительных давлений паров от 0,001 до 0,98. Предварительно образцы откачивали до остаточного вакуума менее  $10^{-7}$  мм.рт.ст без нагревания.

**Таблица 2.** Параметры пористой структуры изученных катализаторов.

Формула катализатора	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$W_{ВН}$ , см <sup>3</sup> /г десорбция/адсорбция	$2_{хо\ ВН}$ нм десорбция/адсорбция средняя
LaVO <sub>4</sub>	3,3	0,050/0,048	18,6/19,0
PrVO <sub>4</sub>	3,1	0,053/0,052	19,1/19,2
SmVO <sub>4</sub>	2,1	0,053/0,052	19,6/20,2
GdVO <sub>4</sub>	3,1	0,053/0,052	19,6/20,2
ErVO <sub>4</sub>	2,9	0,053/0,052	20,6/21,2
LuVO <sub>4</sub>	2,5	0,053/0,052	20,8/21,2

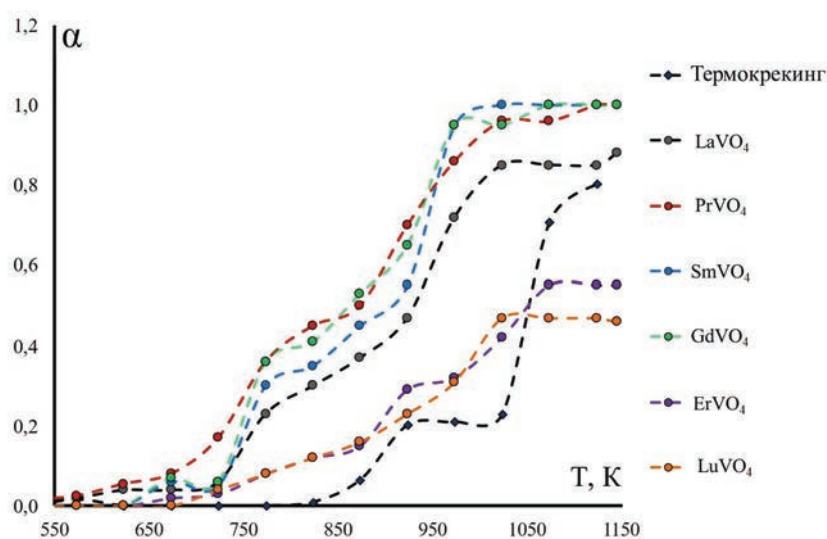
Объем  $W_o$  и условная поверхность микропор  $S_{мнк}$ , в образцах рассчитаны t-plot сравнительным методом

$W_{ВН}$  – объем мезопор рассчитанный по методу Баррета-Джойнера-Холенды (ВН).

$2_{хо}$  – размер пор (две полуширины для щелевой модели  $2_{хо}$ ) оценен в области БЭТ и в области капиллярной конденсации по десорбционной ветви с использованием модели Баррета-Джойнера-Холенды ВН.

$2_{хо\ ВН}$  – средний размер пор в области капиллярной конденсации, определенный по методу Баррета-Джойнера-Холенды

$S_{MP}$  поверхность рассчитанная сравнительным МР методом



**Рисунок 3.** Температурная зависимость конверсии пропана

Конверсия пропана в ряду ванадатов редкоземельных элементов ( $\text{LaVO}_4 \rightarrow \text{LuVO}_4$ ) при термокрекинге демонстрирует зависимость от баланса между кислотностью Льюиса и окислительно-восстановительной активностью ванадия. С уменьшением ионного радиуса РЗЭ (от  $\text{La}^{3+}$  к  $\text{Lu}^{3+}$ ) кислотность Льюиса возрастает, усиливая поляризацию связей C–H и C–C в пропане, что способствует его активации. Однако одновременно жёсткость кристаллической решётки ванадатов увеличивается, снижая подвижность ионов ванадия ( $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$  цикл), критическую для дегидрирования. Это приводит к тому, что максимальная конверсия наблюдается для  $\text{SmVO}_4$  и  $\text{GdVO}_4$ , где сочетается умеренная кислотность и сохранение окислительно-восстановительных свойств. При переходе к более тяжёлым РЗЭ ( $\text{ErVO}_4$ ,  $\text{LuVO}_4$ ) конверсия снижается из-за подавления активности ванадия.

### Литература

- [1] Behrsing T. et al. Rare Earths–The answer to everything //Molecules. – 2024. – V. 29. – №. 3. – P. 688.
- [2] Benzaouak A. et al. Investigation of phosphorus loaded  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$  catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane (ODH) //Catalysts. – 2022. – V. 12. – №. 8. – P. 811.

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЕНТА НА ОСНОВЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМА И МЕТИЛИРОВАННОГО В-ЦИКЛОДЕКСТРИНА

**Соболев А.В., Копытин К.А.**

*Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара*

*E-mail: andrey.sobolev.2001@mail.ru*

Благодаря уникальным свойствам высокодисперсных веществ использование их в качестве компонентов в сорбционных материалах является перспективным направлением. Возможность функционализации наночастиц, хиральными макроциклическими соединениями, например, циклодекстринами позволяет получать адсорбенты для разделения структурных и оптических изомеров.

Целью исследования являлось получение и исследование композиционного адсорбента с ультрадисперсными частицами кремнезема, модифицированными метилированным  $\beta$ -циклодекстрином, и определение

его адсорбционных и селективных свойств газохроматографическим методом.

В качестве основы был выбран гидрофобизированный ультрадисперсный диоксид кремния (бутасил), на поверхность которого из раствора в хлористом метиле был нанесен гептакис(2,3,6-три-О-метил)- $\beta$ -циклодекстрин. Модифицированные наночастицы наносили на твердый кремнеземный носитель (Хроматон).

Адсорбционные свойства композиционного адсорбента по отношению к органическим соединениям различных классов изучали газохроматографическим методом. В качестве тестовых сорбатов были выбраны линейные и разветвленные алканы и алканола, ароматические соединения, циклические и бициклические соединения, а также некоторые хлорорганические производные алканов и аренов. Расчет теплоты адсорбции (изменение внутренней энергии при адсорбции) проводили из температурных зависимостей удельных объемов удерживания.

Исходя из размеров полости  $\beta$ -циклодекстрина ( $V_{\text{полости}} \approx 260 \text{ \AA}^3$ ) следует говорить о том, что для всех изученных соединений возможно образование комплексов включения с входением в макроциклическую полость, поскольку объемы исследованных сорбатов находятся в диапазоне  $60\text{--}216 \text{ \AA}^3$ . Вместе с тем, характер изменения теплоты адсорбции в зависимости от объема молекул адсорбатов позволил выделить соединения с циклическими (тетрагидрофуран, циклогексан, циклогексанол, циклогексанон), бициклическими (пинены) и максимально замещенными (тетраметилбутан) молекулами, для которых теплоты выше, чем для линейных аналогов или менее разветвленных молекул. На основании полученных данных было сделано предположение, что кроме объема на адсорбцию на синтезированном адсорбенте влияют форма и конформационная подвижность молекул адсорбатов. Кроме того, бутильные фрагменты на поверхности частиц бутасила также могут образовывать комплексы включения с циклодекстрином, тогда часть полости становится недоступной для объемных молекул. Объем свободного пространства макроцикла уменьшается до  $\approx 170 \text{ \AA}^3$ . В этом случае соединения с объемными циклическими или разветвленными молекулами могут взаимодействовать с метильными группами циклодекстрина, что усиливает дисперсионное притяжение. По-видимому, в подобной ситуации реализуется образование комплексов типа «насед» с неполным включением молекул сорбатов в макроциклическую полость.

Синтезированный адсорбент проявил высокую селективность при разделении изомеров алканов, например, фактор разделения для пары 2,2,3,3-тетраметилбутан/н-октан составил 1,37, для пары 2,2,3,3-тетраметилбутан/2,2,4-триметилпентан – 2,31, наихудшее разделение проявилось для н-октана и 2,3,4-триметилпентана – 1,04. Вместе с тем,

по отношению к энантиомерам  $\alpha$ -пинена селективность оказалась слабовыраженной (фактор разделение 1,07), что связано с трудностью взаимодействия хиральных атомов молекулы с асимметрическими центрами макроцикла из-за образования комплексов типа «наседст».

## **РАВНОВЕСИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ $\text{Cu(II)}$ В ГЕТЕРОФАЗНОЙ СИСТЕМЕ «ВОДНЫЙ РАСТВОР СУЛЬФАТА МЕДИ – МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА»**

**Софронов А.Р., Никифорова Т.Е.**

*Ивановский Государственный Химико-Технологический Университет,  
Россия, Иваново*

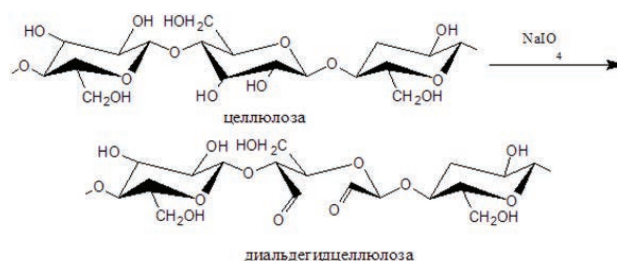
*E-mail: artemijsofronov@gmail.com, tatianaenik@mail.ru*

На данный момент в мире остро стоит проблема загрязнения водных ресурсов различными тяжелыми металлами, в частности из-за деятельности горнодобывающих, металлургических, электрохимических производств, заводов по производству минеральных удобрений. Повышенное содержание ионов тяжелых металлов в воде приводит к их накоплению в объектах экосистем, из которых они постепенно попадают и накапливаются в организме человека. Тяжелые металлы обладают токсическими, тератогенными свойствами, вызывают целый спектр опасных заболеваний. Для снижения количества тяжелых металлов, попадающих в окружающую среду, целесообразно проводить сорбционную очистку сточных вод промышленных предприятий. Сорбционная очистка, в отличие от остальных методов очистки водных растворов, имеет такие преимущества, как простота технологии, низкая стоимость сорбентов и внедрения систем очистки в цикл производства, компактность сорбционных установок.

Целью данной работы являлось получение сорбентов для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов через стадию образования диальдегидцеллюлозы (ДАЦ) и ее последующее модифицирование таурином и гуанидином.

На первом этапе получения сорбентов микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ) растворяли в водном растворе, содержащем гидроксид натрия и мочевины, как описано в работе [1], и формировали из нее шарики диаметром 4-6 мм в 8 % растворе  $\text{CaCl}_2$ . Затем полученные шарики в течение су-

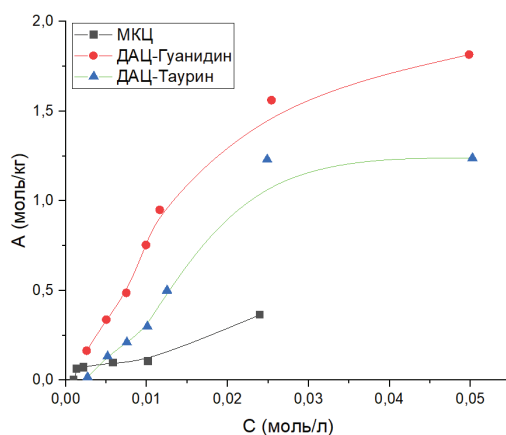
ток выдерживали в 3 % растворе метапериодата натрия при pH 2-3 (кислотность устанавливалась с помощью концентрированной HCl), промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. В результате периодатного окисления была получена диальдегидцеллюлоза (ДАЦ), содержащая 14,4 % альдегидных групп, определение которых проводили по методике [2]. Окисление целлюлозы метапериодатом натрия представлено на рис. 1.



**Рис. 1.** Окисление целлюлозы метапериодатом натрия с образованием диальдегидцеллюлозы

На заключительном этапе разработки сорбентов диальдегидцеллюлозу обрабатывали растворами таурина и гуанидина в кислой среде, получая ДАЦ, модифицированную таурином (ДАЦ-Таурин), и ДАЦ, модифицированную гуанидином (ДАЦ-Гуанидин), аналогично работам [3] и [4].

Для исследования сорбционной способности модифицированных сорбентов были получены изотермы сорбции ионов меди (II) из водных растворов сульфата меди и было проведено сравнение с изотермой сорбции Cu(II) исходной микрокристаллической целлюлозой (рис. 2).



**Рис. 2.** Изотермы сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  исходной МКЦ и модифицированными сорбентами



Экспериментальные данные были обработаны по моделям Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина (рис. 3-4 и таблица 1) [5].

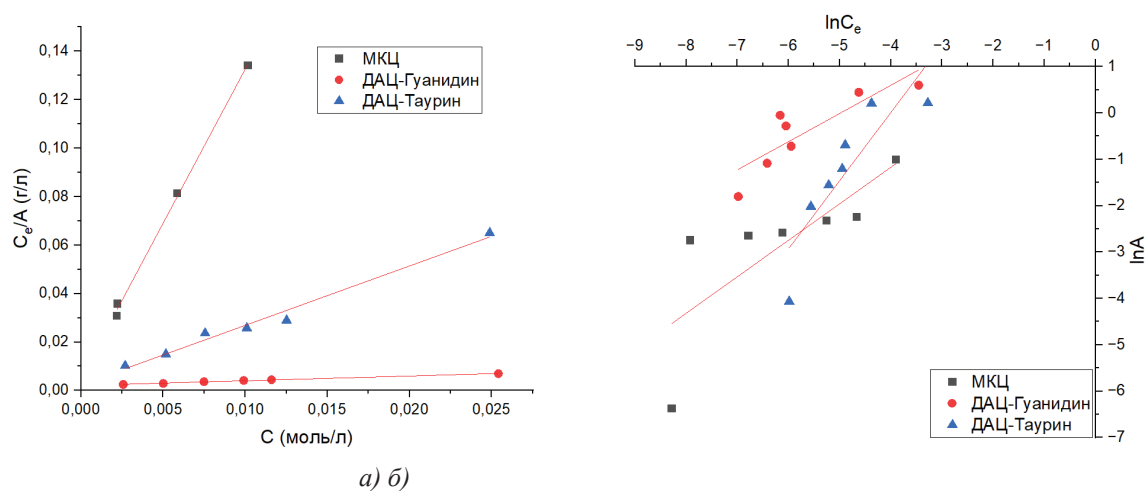


Рис. 3. Обработка изотерм сорбции по модели Ленгмюра (а) и Фрейндлиха (б)

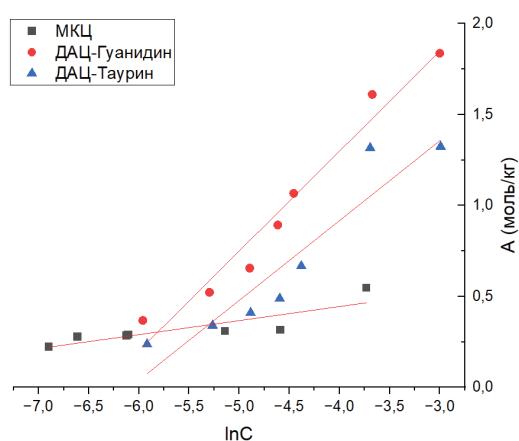


Рис. 4. Обработка изотерм сорбции по модели Темкина

Таблица 1. Константы изотерм сорбции по моделям Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина.

Образец	Сорбционная модель								
	Ленгмюра			Фрейндлиха			Темкина		
	$K_L$	$A_\infty$	$R^2$	$K_F$		$R^2$	$K_T$	$\infty$	$R^2$
МКЦ	2309,9	0,079	0,99	7,214	1,98	0,60	1,05	11,56	0,74
ДАЦ-Гуанидин	93,19	5,11	0,99	20,66	3,03	0,73	9,69	1,62	0,96
ДАЦ-Таурин	996,3	0,408	0,99	361,07	5,88	0,68	3,88	2,03	0,94

Исходя из полученных данных, можно утверждать, что сорбция ионов  $\text{Cu(II)}$  из водных растворов сульфата меди разработанными сорбентами на основе микрокристаллической целлюлозы, модифицированной таурином (ДАЦ-Таурин) и гуанидином (ДАЦ-Гуанидин), наиболее адекватно описывается моделью Ленгмюра. При этом значения максимальной сорбции модифицированных сорбентов ( $A_{\infty}$ ) значительно превосходят  $A_{\infty}$  исходной МКЦ.

*Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004).*

*Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.*

### Литература

- [1] Liangzhi Qiao, Shasha Li, Yaling Li, Yi Liu, Kaifeng Du Liangzhi Qiao, Shasha Li, Yaling Li, Yi Liu, Kaifeng Du // Journal of Cleaner Production. – 2020. – №253.
- [2] Роговин, З.А. Химия целлюлозы и ее спутников /З.А. Роговин, Н.Н. Шорыгина. – М.: ГОСХИМИЗДАТ, 1953. – 678с.
- [3] Никифорова Т.Е., Софронов А.Р. Сорбционные свойства нового модифицированного сорбента из льняного волокна // От химии к технологии шаг за шагом. 2024. Т. 5, вып. 2. С. 61-71.
- [4] Патент № 2816088 Российская Федерация, МПК В01J 20/30, С02F 1/62, В01J 20/24. Способ модифицирования сорбентов на основе целлюлозы для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов: № 2023124897 : заявл. 28.09.2023 : опубл. 26.03.2024 / Никифорова Татьяна Евгеньевна, Рыбкин Владимир Владимирович, Софронов Артемий Романович – 3 с.
- [5] Нандиянто А.Б.Д., Нуграха В.К., Юстиа И., Рагадхита Р., Фиандини М., Мейринавати Х., Вулан Д.Р. Изотерма и кинетическая адсорбция частиц рисовой шелухи как модельного адсорбента для решения проблем устойчивой добычи золота в результате выщелачивания ртути // Записки Горного института. 2024. Т. 265 . С. 104-120.

## **ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА РАЗЛОЖЕНИЕМ МЕТАНА В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДНЫХ И КОМПОЗИТНЫХ NI-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

**Сотникова А.Е., Любавина В.В., Иванцов М.И.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена  
Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Россия, г. Москва*

*E-mail: sotnikova.anast@ips.ac.ru*

Одним из основных путей создания углеродно-нейтральной энергетики является применение водородных технологий. Однако основная проблема традиционных методов получения водорода заключается в неизбежности выбросов оксидов углерода ( $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ ) [1]. Поэтому на данный момент наибольший интерес представляют методы, позволяющие получать водород без сопутствующего образования  $\text{CO}_x$ . К одним из таких способов относится каталитическое разложение метана, в результате которого помимо целевого продукта образуются ценные углеродные наноматериалы. Процесс является умеренно эндотермическим, так как его потребность в энергии ниже по сравнению с традиционными методами получения водорода [2]. Однако технологии каталитического разложения метана все еще находятся на ранних стадиях разработки, и основной задачей исследования является разработка катализатора процесса пиролиза метана, обеспечивающего эффективное протекание процесса.

В данной работе, на первом этапе для применения в качестве носителей катализаторов разложения метана были опробованы промышленные оксидные носители российских и китайских производителей (ООО «НКЗ», АО «Промкатализ», Sinocers и Shandong Avant New Material Technology Co.). На основе всех образцов носителей синтезированы Ni-содержащие катализаторы методом двухступенчатой пропитки по влагоемкости. Нарботанные образцы были испытаны в процессе пиролиза метана. Испытания проводили при объемной скорости подачи метана  $1500 \text{ ч}^{-1}$  при  $700^\circ\text{C}$  с предварительной стадией активации катализатора водородом при  $800^\circ\text{C}$ . Выявлено, что катализаторы обеспечивают высокую степень превращения метана до 58 % при  $700^\circ\text{C}$  обеспечивая концентрацию водорода в отходящем газе на уровне 73 % об. А продолжительность пробега без существенной потери активности при данной температуре достигает 160 часов.

Однако катализаторы на основе оксидных носителей имеют ряд недостатков, основным из которых является спекание металла [3]. Поэтому были предложены различные подходы для создания систем, которые могут препятствовать агломерации активной фазы. Один из таких методов основывается на ограничении подвижности наноразмерных металлических частиц в твердой неоксидной дисперсионной среде на основе углерода. Такой метод синтеза катализаторов называется матричной изоляцией, а полученные материалы представляют собой композиты. Одними из перспективных прекурсоров неоксидной дисперсионной среды выступают полимеры. В данной работе, в качестве органической матрицы, были выбраны следующие полимеры: поливиниловый спирт и хитозан. При термическом воздействии на данные полимеры происходит формирование углеродсодержащего материала, которое сопровождается выделением газообразных продуктов ( $\text{CO}_x$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и т.д.). Для синтеза композитов навеску полимера растворяли в дистиллированной воде при добавлении и уксусной кислоты (в случае использования хитозана). Далее к полученному раствору полимера добавляли  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (содержание Ni от 5 до 20 % масс. от массы полимера). Полученные соль-полимерные смеси подвергли сушке на водяной бане до постоянной массы. После чего образцы прокаливались в токе Ar по следующей схеме: 60 °C, 100 °C и 500 °C по 1 ч. Синтезированные катализаторы представляют собой слои с равномерно распределенными металлосодержащими частицами в углеродной матрице. Композиты различаются размером частиц активной фазы 2-15 нм, на рис.1 представлены снимки ПЭМ. Образцы также не требуют предварительной стадии активации, поскольку в ходе термической обработки происходит частичное восстановление NiO продуктами разложения полимерной молекулы. Тезисы оформляются на русском или английском языках.

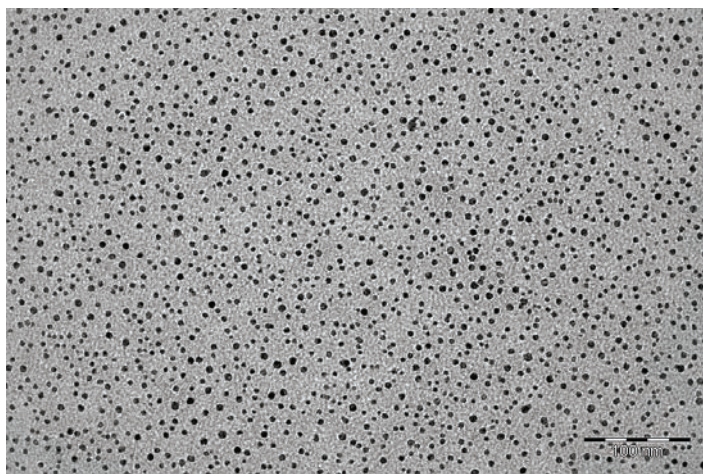


Рис. 1. ПЭМ-снимок Ni-содержащего композитного катализатора

Полученные катализаторы проявляют высокую каталитическую активность. Так, композиты, полученные на основе ПВС, демонстрируют максимальную конверсию метана (до 45 %) при температуре 750 °С, в то время как максимальный показатель конверсии для композитов на основе хитозана составляет лишь 22 % однако при меньшей температуре 700 °С.

В композиты на основе ПВС были введены промоторы: MgO и Si как структурный и энергетический промотор соответственно. Кристалличность фазы Ni при добавлении промоторов не изменялась, что свидетельствует о высокой дисперсности частиц в матрице катализатора (размер кристаллитов Ni 5 нм). Композиты, содержащие в составе MgO, отличаются наличием твердого раствора NiO-MgO, который позволяет стабилизировать частицы металлического Ni. Также образцы характеризуются развитой удельной поверхностью ( $S_{уд}$  до 271 м<sup>2</sup>/г).

Промотированные катализаторы так же проявляют высокую каталитическую активность в процессе разложения метана. Введение в композиты структурного промотора MgO позволяет увеличить выход водорода более чем в 2 раза (с 1,2 моль/г<sub>Ni</sub> до 3,0 моль/г<sub>Ni</sub>). Добавление в состав композитов Si позволяет увеличить выход водорода с 1,2 моль/г<sub>Ni</sub> до 2,5 моль/г<sub>Ni</sub> (повышение в 2 раза).

При разложении метана на катализаторах на основе Ni помимо водорода образуются многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ). Полученные МУНТ характеризуются высоким соотношением длины к диаметру. Длина МУНТ варьируется от 1 до 6 мкм, внешний диаметр от 40 до 60 нм, внутренний диаметр от 10 до 20 нм. Число слоев в полученных МУНТ зависит от размера капсулированного Ni и варьируется в диапазоне 30-90.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.*

## Литература

- [1] Fan Z., Wen V., Zhou C., Gu D., Xiao V. //Journal of Energy Chemistry. 2021. Т. 58. С. 415-430.
- [2] Губанов М.А., Иванцов М.И., Куликова М.В. и др. // Нефтехимия. 2020. Т. 60. С. 654-662
- [3] Rivas M.E., Fierro J.L.G., Guil-Lopez R., et al. // Catalysis Today. 2008. Т. 133. С. 367-373.



# **СИНТЕЗ УНИВЕРСАЛЬНОЙ КЕРАМИЧЕСКОЙ ОСНОВЫ С ПОВЫШЕННЫМИ ПРОЧНОСТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ДЛЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ БЛОЯНО-ЯЧЕИСТЫХ КОНТАКТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

**Столяров В.Д., Гаспарян М.Д., Грунский В.Н.**

*ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва*

*E-mail: stoliarov.v.d@muctr.ru*

Керамические высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ) применяются в качестве фильтрующих элементов для очистки газообразных и жидких сред, теплоизоляционных материалов, носителей катализаторов для целого ряда жидкофазных процессов органического и нефтехимического синтеза, а также для сорбционно-каталитической очистки газовых сред от вредных веществ, в том числе радиоактивных летучих продуктов деления отработавшего ядерного топлива [1].

Универсальная керамическая основа для контактных элементов изготавливается методом репликации матрицы из ретикулированного пенополиуретана путем её пропитки керамическим шликером на водной основе с последующим высокотемпературным обжигом. Однако получаемые таким образом ВПЯМ из оксидной керамики, как правило, обладают ограниченной механической прочностью (до 2,5 МПа), которая зависит от целого ряда факторов – количества нанесенного шликера, использование спекающих добавок и т.д.

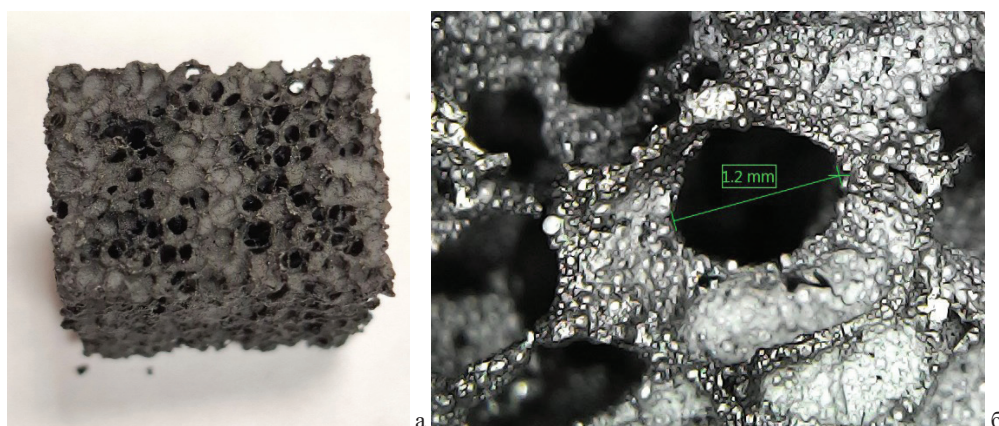
Интерес к высокопористой керамике и композитам на основе карбида кремния (SiC) обусловлен уникальным сочетанием физико-химических свойств этих материалов: сохранением высокой конструкционной прочности в широком диапазоне температур от 50 до 1500°C (предел прочности при сжатии до 10 МПа), высоким коэффициентом теплопроводности (до 220 Вт/(м·К)), чрезвычайно низким значением коэффициента линейного термического расширения ( $3,5\text{--}4,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  в интервале температур 20-1000 °C), позволяющим выдерживать многократные термоциклические нагрузки [2].

Для синтеза образцов ВПЯМ на основе карбида кремния в раствор поликарбосилана (ПКС) в углеводородном растворителе (толуол, ксилол или гексан) в соотношении 1:1 вводили порошок  $\beta$ -SiC (ПКС : SiC = 1 : 2 по массе) с размером частиц менее 100 мкм при интенсивном перемешива-



нии для образования однородной суспензии, которой пропитывали ретикулированный пенополиуретан (ППУ) с плотностью пор 30 ppi. Далее проводилась конвекционная сушка до полного удаления растворителя. Процесс пиролиза и обжиг изделия осуществляли в вакуумной печи в среде аргона при температуре 1000 °С.

Синтезированные образцы ВПЯМ повторяют структуру ППУ, сохраняя геометрические размеры исходной полимерной матрицы (рис 1а). Потери массы после обжига составили 5,5 %.



**Рис. 1.** а – внешний вид, б – макроструктура полученного образца

Средний размер ячейки составляет 1,2 мм (рис.1б), что соответствует плотности пор исходного ППУ – 30 ppi.

Благодаря отмеченным преимуществам высокопористый ячеистый SiC-каркас становится перспективным материалом для создания фильтров, носителей катализаторов и сорбентов нового поколения с улучшенными эксплуатационными свойствами.

*Работа выполнена при поддержке проектного направления «Прорыв».*

## Литература

- [1] Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Давидханова М.Г., Григоренко Р.И. // Промышленные процессы и технологии. 2021. Т. 1. № 1. С. 17-27.
- [2]: Зо Е Мо У. Дис. д-р. техн. наук. РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2018. 253 С.

## **НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ НОСИТЕЛИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ФЕРМЕНТСОДЕРЖАЩИХ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ТАНДЕМНЫХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕЙ БИОМАССЫ**

**Матвеева В.Г., Сульман А.М., Тихонов Б.Б., Лисичкин Д.Р.,  
Гребенникова О.В., Молчанов В.П., Соколова А.В., Сидоров А.И.**

*Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия*

*E-mail: valen-matveeva@yandex.ru*

Целлюлозосодержащая биомасса является перспективным экологически чистым сырьем, способным заменить невозобновляемые ископаемые ресурсы. Целлюлоза является перспективным сырьем для производства биоэнергии с большим потенциалом в области экологически чистого топлива и различного биохимического синтеза. Биотопливо и химические вещества с высокой добавленной стоимостью, такие как глюкоза, сорбит, этанол, 5-гидроксиметилфурфурол и др. могут быть получены из целлюлозы с помощью химических каталитических процессов. Чтобы сделать такую переработку экономически и экологически целесообразной, были предложены каскадные (тандемные) реакции, когда каждая каталитическая стадия осуществляется в одном реакторе. Для таких реакций требуются би- или многофункциональные катализаторы, сочетающие различные активные центры на одних и тех же носителях или на смеси носителей. Основной целью разработки многофункциональных катализаторов для каскадных реакций является контроль селективности для предотвращения высоких энергетических и трудовых затрат, связанных с разделением и очисткой, а также достижение высокой каталитической активности [1].

Для создания полифункциональных каталитических систем, содержащих ферменты, металлы, оксиды металлов и другие каталитически активные центры всесторонне исследуются наноструктурированные носители. Наноструктурированные носители – это материалы, содержащие элементы нанометрового размера (обычно от 1 до 100 нм), такие как наночастицы различных размеров и форм, включая наностержни и нановолокна, материалы с порами в нанометровом диапазоне и т.д.. Наноструктурированные носители минимизируют диффузию, тем самым значительно улучшая массообмен. Кроме того, эти наноматериалы обладают большой площадью поверх-

ности для иммобилизации ферментов, формирования металлосодержащих каталитически активных центров и создания эффективных катализаторов тамденных процессов переработки биомассы.

Для каскадных реакций при переработке биомассы требуются двух- или многофункциональные катализаторы для оптимизации каждого этапа процесса и обеспечения возможности проведения реакции в одном реакторе. В зависимости от сырья и целевых продуктов необходимо разрабатывать различные катализаторы на основе наноструктурированных носителей, учитывая их стабильность, природу фермента, кислотность, взаимодействие с металлическими участками, пористость и т.д. При наличии металлов их взаимодействие с ферментами часто приводит к синергии, что приводит к интенсификации реакций или повышению селективности.

Основные факторы дизайна каталитических систем, влияющие на соотношение структура–свойства, могут различаться в зависимости от типа наноструктурированного носителя. К основным факторам относятся количество и сила кислотных и основных центров, взаимодействие между ними и металлическими центрами, синергетические эффекты, размеры и морфология наночастиц, наноструктуры, пористость и т.д. Изучено несколько направлений создания многофункциональных ферментативных катализаторов для каскадных реакций при переработке биомассы. Многофункциональность может быть создана двумя или более ферментами, ферментами и кислотными/основными группами, ферментами и металлические участки и т.д. В гетерогенных катализаторах различные функциональные свойства могут быть иммобилизованы на одних и тех же или разных носителях. В последнем случае смесь функционализированных носителей используется в каталитической реакции в одном реакторе. Морфология наноструктурированных носителей (в том числе магнитоотделяемых), мультиэнзимные системы, присутствие металлических активных центров, а также факторы, влияющие на активность ферментов, позволяют достичь максимальной конверсии целлюлозных биологических отходов в сбраживаемые сахара [2].

Основные тандемные реакции переработки биомассы включают ферментативные процессы, в том числе гидролиз, изомеризацию на кислотных центрах Льюиса (LAS), этерификацию на кислотных центрах Бренстеда (BAS), гидролиз как с LAS, так и с BAS, гидратацию/обезвоживание с BAS, гидродеоксигенацию на металлических центрах и LAS, окисление на участках металлов, гидрогенолиз на участках LAS, BAS и металлов, гидрирование на участках металлов и др. Для создания эффективных наноструктурированных многофункциональных каталитических систем необходимо установление взаимосвязи между структурой, составом катализатора и его каталитическими свойствами в тандемных реакциях.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 24-79-10042.*

### **Литература**

- [1] *Bronstein, L.M.; Matveeva, V.G. Multifunctional Catalysts for Cascade Reactions in Biomass Processing. Nanomaterials 2024, 14, 1937.*
- [2] *Sulman, A.M.; Matveeva, V.G.; Bronstein, L.M. Cellulase Immobilization on Nanostructured Supports for Biomass Waste Processing. Nanomaterials 2022, 12, 3796.*

## **НАНОБИОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ИММОБИЛИЗОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛАЗЫ И ИХ ЭФФЕКТИВНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ В ПЕРЕРАБОТКЕ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ**

**Сульман А.М., Гребенникова О.В., Молчанов В.П., Балакшина Д.В.,  
Матвеева В.Г.**

*Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия*

*E-mail: alexsulman@mail.ru*

Трансформация материалов, содержащих целлюлозу, является одной из наиболее трудоемких задач в биотехнологической сфере. На передний план в качестве её эффективного решения выходит применение ферментов, которые служат отличными и экологически безопасными катализаторами.

Ферментативный гидролиз предложен как перспективный метод преобразования целлюлозной биомассы. Три ключевых фермента, объединённых под общим названием целлюлаза (CEL), играют центральную роль в разложении этого углевода [1].

Целлюлаза главным образом выполняет функцию расщепления полимерной целлюлозы на мономер глюкозы. Для полного разрушения целлюлозной молекулы необходима совместная работа всех трёх ферментов. Начальную стадию разложения осуществляет эндоглюканаза (EG), которая направленно разрывает гликозидные связи внутри целлюлозной молекулы. Следующим этапом служит воздействие экзоглюканазы, которая разлагает концы целлюлозной цепи до целлобиозы и глюкозы. Завершающим элементом гидролиза является  $\beta$ -глюкозидаза (BGL), преобразующая целлодекстрины и целлобиозу, вырабатывая глюкозу [2].

Тем не менее, применение ферментов сопряжено с рядом проблем, усложняющих процесс. Среди них – возможность их утраты в течение реакции, ограниченные возможности их повторного использования, а также неудовлетворительная термическая стабильность и устойчивость в процессе хранения и многое другое. К сожалению, применение целлюлазы также сталкивается с осложнениями, описанными выше.

Иммобилизация ферментов – это не только процесс связывания ферментов с нерастворимыми носителями для хранения и использования в различных биохимических реакциях, но и возможности преодоления трудностей их практического применения. Чтобы этот процесс стал ещё более многообещающим, необходимо подобрать подходящие носители. Например, оксид кремния, который способен выдерживать высокие температуры, а также имеет высокую площадь поверхности и обладает хорошей пористостью, что делает его подходящим для иммобилизации.

Однако оксид кремния можно модифицировать в качестве носителя, добавив ему магнитные свойства, а это достигается за счёт синтеза в его мезопорах магнитных наночастиц. Это обеспечивают не только лёгкую магнитную сепарацию фермента от реакционной среды, но и желанную возможность его повторного использования.

В результате после проведения процесса иммобилизации целлюлаза на подобные подложки получают нанобиокатализаторы для биотрансформации целлюлозосодержащих отходов.

Были использованы два метода синтеза магнитных подложек: один способ заключался в синтезе наночастиц магнетита с последующим нанесением кремнезёмной оболочки, другой способ был получен на месте кристаллизации наночастиц магнетита в порах мезопористого кремнезёма. Их свойства исследованы разнообразными физико-химическими методами.

Сами нанобиокатализаторы синтезированы путём иммобилизации целлюлазы ковалентным связыванием.

Магнитные характеристики композитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  демонстрируют среднее значение намагниченности насыщения около 3,0 эму на грамм (см. рис. 1.). Однако при формировании наночастиц в пористой структуре кремнезёма ( $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) намагниченность снижалась до примерно 2 эму/г. Катализатор легко отделялся от реакционной смеси с помощью неодимового магнита, что занимало около 30-40 секунд.

Изотермы адсорбции-десорбции азота для магнитных наночастиц в порах кремнезёма соответствуют типу IV, характерному для мезопористых материалов (см. рис.2.). Всю площадь поверхности оценивали методом БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера): для  $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$  она составляет 304 м<sup>2</sup>/г с размером пор в 6 нанометров. При сравнении пористости магнитного кремнезёма и исходного образца наблюдается, что образование магнетитовых на-



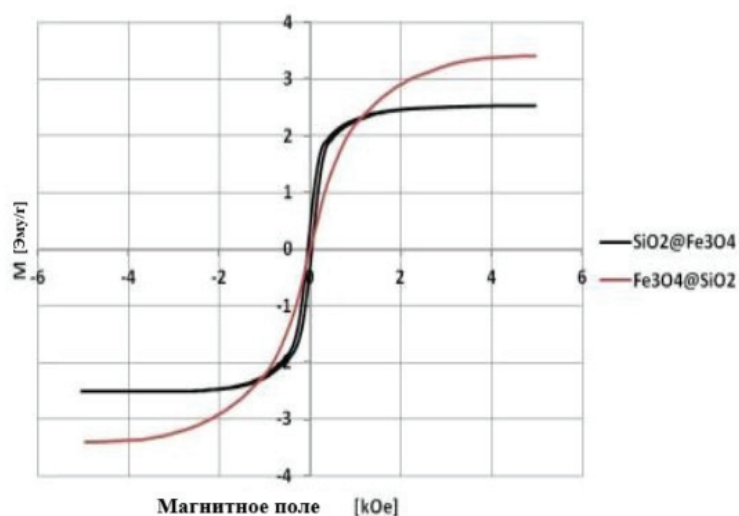


Рис. 1. Кривые намагниченности носителей

ночастиц приводит к уменьшению активной поверхности на 30 %, свидетельствуя о частичном закрытии пор.

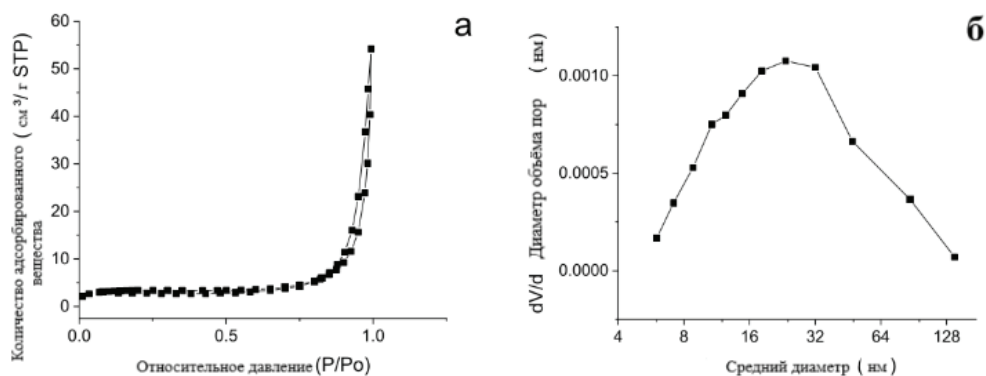
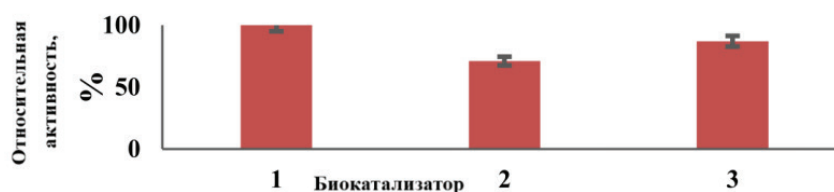


Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции азота носителей

Активность ферментов целлюлазы в виде свободной и закреплённой формы ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CEL}$  и  $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CEL}$ ) исследовали путём определения концентрации глюкозы, которая образуется при гидролизе карбоксиметилцеллюлозы, служащей субстратом. Относительная эффективность составила 71 % и 87 % для  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CEL}$  и  $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CEL}$  соответственно (см. рис. 3.).





**Рис. 3.** Относительная активность (%) различных биокатализаторов: (1) Свободный фермент, (2)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CEL}$ , (3)  $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CEL}$

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 24-79-10042.*

### Литература

- [1] Sulman A.M., Matveeva V.G., Bronstein L.M. // Nanomaterials. 2022. № 12. P. 3796.
- [2] Asmat S., Husain Q. // Mater. Sci. Eng. 2019. № 99. P. 25-36.

## АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МИКРОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА ФАС-3 ПРИ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ТЕТРАХЛОРМЕТАНА, БЕНЗОЛА И ГЕКСАНА

**Зайцев Д.С.<sup>1</sup>, Твардовский А.В.<sup>1</sup>, Фомкин А.А.**

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»,  
наб. Афанасия Никитина, 22, г. Тверь, Российская Федерация, 170026  
E-mail: tvardovskiy@tstu.tver.ru\*, zaytsev.d.s@mail.ru

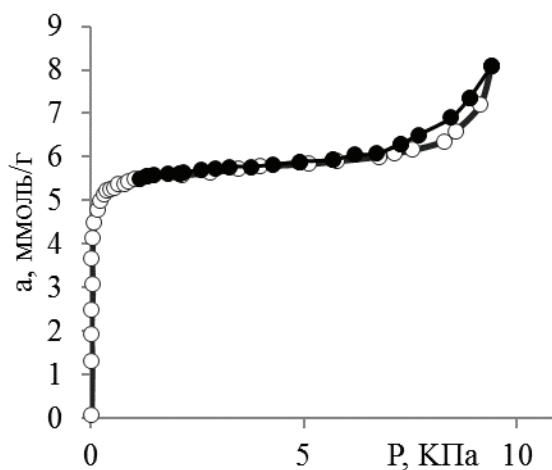
<sup>2</sup>ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.  
Фrumкина РАН», Ленинский просп., 31, корп.4, Москва, Российская Фе-  
дерация, 119071, E-mail: fomkinaa@mail.ru

На рисунках 1, 2, 3, 4 представлены изотермы адсорбции паров бензола на адсорбенте ФАС-3 и зависимости относительной линейной деформации этого адсорбента ( $\Delta l/l$ ) при адсорбции тетрахлорметана, бензола и гексана из потока газа-носителя азота от времени  $t$  для различных количеств введенного адсорбтива в неравновесных условиях соответственно. В работе использовали установку для исследования адсорбционной деформации

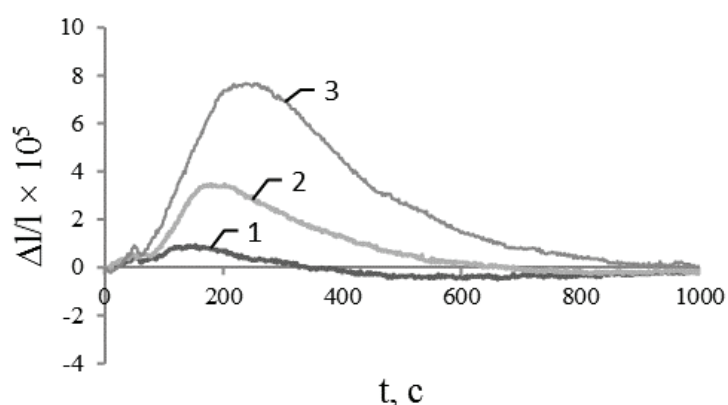
ции твердых адсорбентов, изготовленную в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН. Для измерений применялся проточный дилатометр, позволяющий измерять адсорбционную деформацию адсорбента при пропускании через него порции исследуемого вещества или смеси в потоке газа – носителя [1]. На изотерме адсорбции бензола в области давлений  $p/p_s \geq 0.65$  обнаружена петля адсорбционного гистерезиса «адсорбции-десорбции». В этой области структурные характеристики определяли с использованием уравнения Кельвина. Результаты расчетов представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Структурно-энергетические характеристики пористой структуры микропористого углеродного адсорбента ФАС-3.

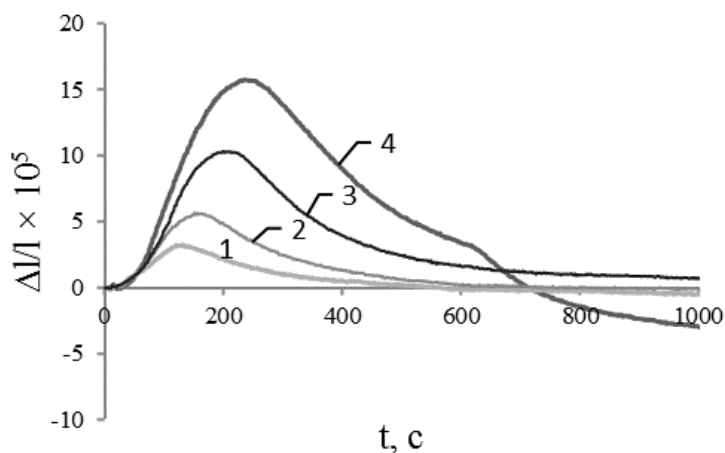
Удельный объем микропор; $W_o$ , см <sup>3</sup> /г	0.51
Стандартная характеристическая энергия адсорбции; $E_o$ , кДж/моль	23.9
Эффективная ширина микропор, $X_o$ , нм	1.0
Удельная поверхность по БЭТ; $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	1088
Поверхность мезопор; $S_{ме}$ , м <sup>2</sup> /г;	32.2
Диаметр мезопор; $d_{max}$ , нм	12.8
Суммарный объем пор; $W_s$ , см <sup>3</sup> /г	0.73



**Рис. 1.** Изотерма адсорбции (светлые маркеры) и десорбции (черные маркеры) паров бензола на микропористом углеродном адсорбенте ФАС-3 при 293 К

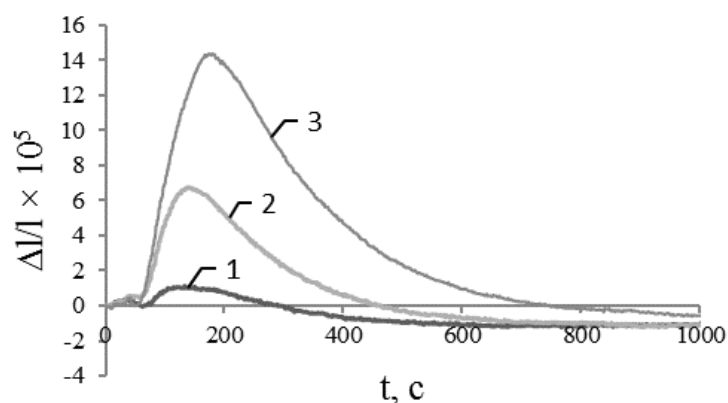


**Рис. 2.** Зависимости относительной линейной деформации  $\Delta l/l$  микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции четыреххлористого углерода из потока от времени  $t$  для различных количеств введенного адсорбтива: 1 – 0,125 мл, 2 – 0,25 мл, 3 – 0,75 мл. Температура эксперимента  $T = 493$  К. Газ-носитель – азот. Скорость потока газа-носителя 2 мл/с



**Рис. 3.** Зависимости относительной линейной деформации  $\Delta l/l$  микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции бензола из потока от времени  $t$  для различных количеств введенного адсорбтива: 1 – 0,075 мл, 2 – 0,125 мл, 3 – 0,25 мл, 4 – 0,5 мл. Температура эксперимента  $T = 493$  К. Газ-носитель – азот. Скорость потока газа-носителя 2 мл/с

На рисунках 2-4 представлены кривые сорбострикции – изменения относительной линейной адсорбционной деформации углеродного адсорбента ФАС-3 во времени при адсорбции паров тетрахлорметана, бензола и гексана из потока газа-носителя азота при различных вводимых объемах в газ-носитель.



**Рис. 4.** Зависимости относительной линейной деформации  $\Delta l/l$  микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции н-гексана из потока от времени  $t$  для различных количеств введенного адсорбтива: 1 – 0,125 мл, 2 – 0,25 мл, 3 – 0,75 мл. Температура эксперимента  $T = 493$  К. Газ-носитель – азот. Скорость потока газа-носителя 2 мл/с

## ВЫВОДЫ

В работе представлен анализ адсорбционной деформации адсорбента ФАС-3 при адсорбции паров тетрахлорметана, бензола и гексана в неравновесных условиях.

Продемонстрировано, что концентрации компонентов смеси коррелируют с величинами максимальных деформаций. Площадь под графиком сорбострикции зависит от количества вводимого вещества в поток газа-носителя. Время выхода графиков сорбострикции на максимум индивидуально для каждого из исследованных веществ, что позволяет использовать эффект сорбострикции для выявления наличия определённых веществ в составе смеси

## Литература

- [1] Зайцев Д.С., Твардовский А.В., Школин А.В., Фомкин А.А. Сорбострикция микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции паров органических веществ из потока газа-носителя азота. Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2017. Т. 60. № 4. С. 54-59.

## **ДЕЗАКТИВАЦИЯ И РЕГЕНЕРАЦИЯ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО КОБАЛЬТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКТОРЕ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША ПРОМЫШЛЕННОГО МАСШТАБА**

**Асалиева Е.Ю., Грязнов К.О., Синева Л.В., Мордкович В.З.**

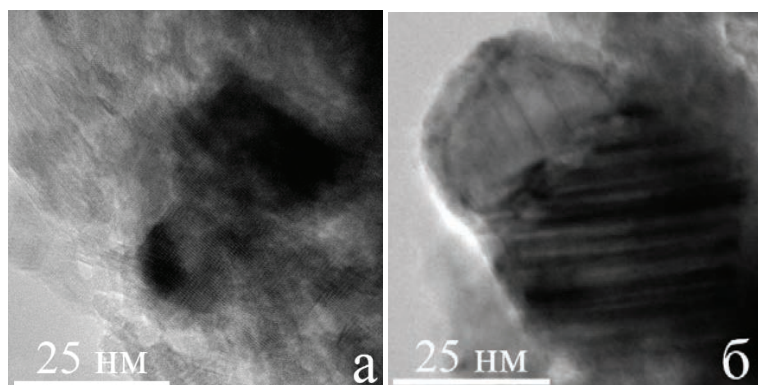
*Государственный научный центр Российской Федерации «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Российская Федерация, Москва, Троицк, E-mail: e.asalieva@tisnum.ru.*

В последнее время получение синтетических топлив из ненефтяных источников сырья (уголь, природный газ, биомасс) через стадию синтеза Фишера–Тропша (СФТ) вновь становится актуальным [1]. Синтез Фишера–Тропша зарекомендовал себя проверенным в промышленности и экономически конкурентоспособным способом производства высококачественных синтетических углеводородов широкого ряда [2, 3]. Важными вопросами при промышленной реализации процесса является дезактивация катализатора во время длительных испытаний и возможность его регенерации.

Испытания стабильности проводили для разработанного нами ранее гранулированного кобальтового катализатора ИНФРА S2 [4]. Использовали реактор со стационарным слоем катализатора на базе опытной установки полного цикла конверсии природного газа в синтетическую нефть [5]. СФТ проводили в проточном кожухотрубном реакторе (внутренний диаметр – 12 мм) высотой 6 метров. Объем загрузки катализатора составил 630 см<sup>3</sup>. Катализатор восстанавливали в реакторе в токе водорода, а также постепенно разрабатывали в токе синтез-газа (H<sub>2</sub>/CO=2). Ресурсные испытания проводили при объемной скорости синтез-газа 3000 ч<sup>-1</sup>. Температуру в слое катализатора повышали с 253 до 262 °С, поддерживая конверсию СО в диапазоне 55–70 %.

В результате ресурсных испытаний катализатора в течение 2200 ч синтеза его активность снизилась на 13 %, что может быть связано с укрупнением размера кристаллитов оксидов кобальта. На рис. 1 приведены электронные микрофотографии кластеров кобальта Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (до проведения синтеза) и Co<sup>0</sup> (после проведения синтеза), полученные при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Наблюдается укрупнение частиц с 10–15 нм до синтеза до 30–50 нм после проведения СФТ, что под-

тверждается результатами расчета ОКР рентгеновских дифрактограмм. Другие возможные причины дезактивации катализатора – заполнение пористой структуры и поверхности гранул тяжелыми углеводородами, а также блокирование кластеров кобальта углеродистыми отложениями.



**Рис. 1.** ПЭМ микрофотографии кластеров кобальта до СФТ (а) и после СФТ (б).

Мы полагаем, что относительно низкая (по сравнению с сопоставимыми литературными данными) скорость дезактивации катализатора обеспечивается присутствием в составе катализатора теплопроводящего компонента – терморасширенного графита. Это способствует быстрому отводу выделяющегося тепла реакции от активных центров и затрудняет появление локальных перегревов как в грануле катализатора, так и в катализаторном слое в целом. Другой возможной причиной снижения скорости дезактивации является наличие цеолита в составе катализатора, затрудняющее блокировку поверхности катализатора тяжелыми углеводородами.

После проведения ресурсных испытаний была сделана попытка регенерировать катализатор при помощи термообработки водородом, однако активность катализатора в сопоставимых условиях синтеза до и после регенерации практически не изменилась. Поэтому была сделана следующая попытка повысить активность катализатора при помощи окислительно-восстановительной регенерации (известно, что такая регенерация может обеспечить дезагрегацию кластеров кобальта и удаление отложений углерода на их поверхности), что позволило практически полностью восстановить исходную активность катализатора, демонстрируемую в начале ресурсных испытаний.

Таким образом, показано, что исследуемый катализатор дезактивируется со сниженной скоростью, причем активность может быть восстановлена путем окислительно-восстановительной регенерации.



## Литература

- [1] Bachmann M., Völker S., Kleinekorte J., Bardow A. // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2023. V. 11. P. 5356–5366
- [2] Apolinar-Hernández J.E., Bertoli S.L., Riella H.G., Soares C., Padoin N. // *Energy & Fuels*. 2023. V. 38. № 1. P. 1–28
- [3] Ganjkhanlou Y., Boymans E., Vreugdenhil B. // *Fuels*. 2025. V. 6. P. 24
- [4] Гориков А.С., Синева Л.В., Грязнов К.О., Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З. // *Катализ в промышленности*. 2022. Т. 22. № 6. С. 16–29
- [5] Ermolaev V., Gryaznov K., Mitberg E., Mordkovich V., Tretyakov V. // *Chemical Engineering Science*. 2015. V. 138. P. 1–8

# ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТЕТРАЦИКЛИНА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА РИСА

**Довгань С.В.<sup>1</sup>, Зуб С.Е.<sup>1</sup>, Арефьева О.Д.<sup>1,2</sup>, Ковехова А.В.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Дальневосточный федеральный университет, Россия, г. Владивосток  
E-mail: dovgan.sv@dyfu.ru*

<sup>2</sup>*Институт химии ДВО РАН*

Накопление тетрациклина в водных объектах является следствием его широкого использования в медицине и животноводстве и представляет серьезную экологическую проблему, приводящую к негативному воздействию на водные экосистемы [1]. В связи с этим разработка эффективных методов удаления тетрациклина из сточных вод является актуальной задачей [2]. Среди различных способов извлечения данного соединения из водных растворов сорбционные методы являются перспективными ввиду широкого спектра используемых материалов [3]. В частности, сорбенты на основе возобновляемого растительного сырья привлекают все большее внимание благодаря своей доступности, экологичности и потенциальной эффективности [4]. Исходя из вышеизложенного, цель настоящей работы – изучить изотермы сорбции тетрациклина из водных растворов кремнийсодержащими материалами из отходов производства риса.

Объектами исследования в работе выступили кремнийсодержащие материалы, полученные из шелухи (SiO<sub>2</sub>-PIII) и соломы (SiO<sub>2</sub>-PC) риса. SiO<sub>2</sub>-PIII получен окислительным обжигом шелухи в лабораторной муфельной

печи при температуре 650 °С в течение 3 часов. SiO<sub>2</sub>-РС получали таким же образом, но с предварительным кислотным гидролизом 0,1 М раствором соляной кислоты.

В настоящей работе изотермы сорбции тетрациклина были исследованы в диапазоне концентраций 0,004-0,449 ммоль/л. Полученные экспериментальные изотермы соответствовали I типу классификации БДДТ (Брунауэра, Деминга Л., Деминга У., Теллера), что характерно для материалов с микро- и макропористой структурой [5]. Изотермы сорбции были обработаны методом нелинейной регрессии уравнениями Фрейндлиха, Ленгмюра, Дубинина-Астахова.

Модель Фрейндлиха лучше описывает изотерму адсорбции образцом SiO<sub>2</sub>-РШ, так как коэффициент аппроксимации ( $R^2 = 0,98$ ) выше, чем у SiO<sub>2</sub>-РС ( $R^2 = 0,94$ ). Эти данные, свидетельствуют о более однородной структуре материала SiO<sub>2</sub>-РС по сравнению с SiO<sub>2</sub>-РШ.

Процесс адсорбции тетрациклина кремнийсодержащими материалами из рисовой шелухи и соломы адекватно аппроксимируется моделью Ленгмюра. Рассчитанные значения емкости монослоя ( $\Gamma_{\infty}$ ) для данных сорбентов находятся в диапазоне от 0,03 до 0,12 ммоль/г. Удельная поверхность образцов имеет следующие значения: 35 м<sup>2</sup>/г – для SiO<sub>2</sub>-РШ и 10 м<sup>2</sup>/г – для SiO<sub>2</sub>-РС.

Коэффициенты аппроксимации по модели Дубинина-Астахова для SiO<sub>2</sub>-РШ и SiO<sub>2</sub>-РС равны 0,99 что, указывает на микропористость изучаемых образцов и применимость обработки экспериментальных данных по этому уравнению.

Таким образом, анализ изотерм адсорбции тетрациклина материалами из рисовой шелухи и соломы позволяет заключить, что процесс имеет тенденцию к формированию монослоя на поверхности образцов. Обнаруженные различия в применимости различных моделей свидетельствуют о неодинаковых характеристиках поверхности и пористой структуре материалов.

## Литература

- [1] *Watkinson, A. J., et al. // Applied and Environmental Microbiology. 2008. V. 74. № 14. P. 4481-4489.*
- [2] *Li, X., Zhao, Y., Wang, P., Zhang, L., Wang, X. // Chemosphere. 2021. V. 268. P. 128790.*
- [3] *Kyzas, G.Z., Lazaridis, N.K. // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 2015. V. 90. № 7. P. 1155-1168.*
- [4] *Tan X., Liu Y., Gu Y., Xu Y. // Bioresource Technology. 2015. V. 198. P. 836-842.*
- [5] *Грег, С., Синг, К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Москва: Мир, 1984. 306 с.*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ, К-ПРОМОТИРОВАННЫХ GFC СИСТЕМ В ПРИНЦЕССЕ КОНВЕРСИИ CO<sub>2</sub> В ЦЕЛЕВЫЕ ВЫСОКОЦЕННЫЕ ПРОДУКТЫ**

**Лазаренко А.С., Шешко Т.Ф., Крючкова Т.А., Чередниченко А.Г.**

*Российский Университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы,  
Москва, Россия*

*E-mail: 1032217062@pfur.ru*

Экологические проблемы во многом связаны с загрязнением атмосферы, вызванным добычей и переработкой нефти и газа – основных источников топлива и химического сырья. Утилизация CO<sub>2</sub> путем его конверсии в ценные продукты – одна из актуальных задач современной химической промышленности [1,2]. Одним из эффективных решений является модифицированный CO<sub>2</sub> – синтез Фишера-Тропша [3]. Важнейшим направлением является разработка катализаторов, обеспечивающих селективное получение целевых продуктов. Перовскитоподобные оксиды интересны благодаря термической устойчивости, высокой активности и стойкости к зауглероживанию, а их модификация, в частности с использованием Fe, Co и внедрением калия в состав, позволяет существенно повысить эффективность каталитического процесса [4].

Настоящее исследование посвящено изучению гидрирования смеси оксидов углерода в присутствии сложных оксидных систем со структурой перовскита Gd<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>3</sub> (x = 0; 0,01; 0,05; y = 0; 0,5). Образцы катализаторов были получены с использованием золь-гель технологий и охарактеризованы современными физико-химическими методами: РФА, РФСА, ИК-спектроскопии. Оценка кислородной нестехиометрии проводилась путем йодометрического титрования, кислотно-основных свойств образцов – методом Гаммета. Установлено, что образцы имеют орторомбическую решетку, схожую морфологию поверхности и пористую структуру. Все исследованные образцы демонстрируют стабильность в широком диапазоне температур, сохраняя свою каталитическую активность и устойчивость к карбонизации поверхности. Фазовый состав и морфологические характеристики перовскитов остаются неизменными в процессе каталитических превращений.

Каталитические свойства перовскитных систем Gd<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>3</sub> (x = 0; 0,01; 0,05; y = 0; 0,5) с различным соотношением калия были исследованы

в контексте превращения  $\text{CO}_2$  в легкие олефины по механизму реакции синтеза Фишера-Тропша. Испытания проводили в проточной режиме в диапазоне температур 523–723 К и соотношении реагентов  $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1/2$ . Анализ реактантов проводили хроматографически. Основными продуктами гидрирования монооксида углерода являлись углеводороды C1–C6, а гидрирования диоксида углерода являлись углеводороды C1–C4, количественное соотношение парафинов и олефинов варьировалось в зависимости от состава катализатора. Полное замещение железа на кобальт приводит к увеличению скорости образования метана и диоксида углерода, а также способствует получению коротких углеводородов. Эквимольное замещение железа на кобальт (образец  $\text{GdCo}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ ) приводило к возникновению сильного синергического эффекта в отношении как селективностей, так и скоростей образования этилена и пропилена. Введение калия (0,01–0,05 %) в катализаторы оказывало положительное влияние на активность и селективность при гидрировании  $\text{CO}_2$ , способствуя увеличению выхода легких олефинов и подавлению метанообразования. Введение щелочного металла в А-позицию перовскита приводило к увеличению числа кислородных вакансий, возникновением электронных дырок и переходом Fe и Co в состояния со смешанной валентностью ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$  и  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ), что оказывало благоприятное влияние на образование легких олефинов.

Введение диоксида углерода в реакционную смесь в количестве, не превышающем стехиометрического с монооксидом углерода, вызывало рост селективности по олефинам для железосодержащих сложных оксидов. Ограниченное содержание водорода способствовало направленности процесса на образование непредельных углеводородов, преимущественно этилена и пропилена. Гидрирование смеси оксидов углерода протекала посредством двух последовательных реакций, в которых происходит восстановление  $\text{CO}_2$  до CO в реакции обратного сдвига водяного пара (RWGS), а затем гидрированием CO до углеводородов в соответствии с реакцией синтеза Фишера-Тропша (FTS), что обеспечивало дополнительное формирование целевых продуктов.

Результаты подтверждают высокую эффективность исследованных катализаторов при гидрировании биосинтез-газа в условиях дефицита водорода и их перспективность для селективного синтеза олефинов.

*Благодарности:* Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №24-29-00341, <https://rscf.ru/project/24-29-00341>

## Литература

- [1] *Погосян, Н.М.* Новые подходы к получению легких олефинов из газового сырья / Н.М. Погосян, М.Д. Погосян, О.В. Шаповалова, Л.Н. Стрекова, Л.А. Тавадян, В.С. Артюнов // НефтеГазоХимия. – 2016. – № 2. – С. 38-46.
- [2] *Шахматова, А.Е.* Влияние газовой отрасли на экологическую обстановку в стране / А.Е. Шахматова, Т.А. Богданова // Скиф. Вопросы студенческой науки. – 2019. – № 11 (39). – С. 60-64.
- [3] *Исмагилов, З.Р.* Каталитические методы переработки углекислого газа угольной генерации в полезные продукты / З.Р. Исмагилов, В.Н. Пармон // Энергетический вестник. – 2021. – № 27. – С. 49-68.
- [4] *Bashan, V.* Perovskite catalysts for methane combustion: applications, design, effects for reactivity and partial oxidation / V. Bashan, Y. Ust // Int. J. Energy Res. – 2019. – № 14 (43). – P. 7755-7789.

## LATERAL INTERACTIONS IN ADSORBED LAYERS EVIDENCED BY IR SPECTROSCOPY

**Tsyganenko A.A.**

*V.A. Fock Institute of Physics of St. Petersburg State University, St. Petersburg,  
Russia*

*E-mail: a.tsyganenko@spbu.ru*

The strength of surface sites is affected by lateral interactions between the adsorbed species, which modify the catalytic properties of solids and complicate the treatment of spectral data about surface sites [1]. On oxides, repulsive static interaction weakens the neighbouring sites and can stop adsorption when only a part of sites are occupied [2]. Its mechanism was shown to include the phenomenon of relaxation induced by adsorption [3]. A Monte-Carlo simulation of the influence of lateral interactions on the spectrum of CO adsorbed on ZnO have shown that static interactions are capable to cause a fine structure of the adsorbed CO band which reflects the arrangement of particles in the adlayer, in a good agreement with the experimental data [4].

Dynamic interaction does not affect the heat of adsorption, but shifts the bands of test molecules and leads to intensity redistribution between the bands of those adsorbed on different sites, thus distorting the data on surface acidity. Computer modelling of the IR spectra of disordered layers of adsorbed molecules interacting by the mechanism of dynamic dipole coupling [5] has shown that the dynamic interaction accounts for the band narrowing or intensity anomalies near saturating conditions and for the elimination of the structure caused by static interaction



or by surface inhomogeneity. It could affect the band contour and even produce the fine structure in the spectra of isotopic mixtures adsorbed on crystal surfaces. Dynamic interaction is particularly strong for molecules with extremely high absorbance, such as  $\text{SF}_6$  [6] or  $\text{CF}_4$  [7]. For these molecules it leads to the splitting of the band of triply degenerated  $\nu_3$  vibration well reproduced in the calculated spectra of flat layers.

Co-adsorption of acidic and basic molecules leads to mutual enhancement of adsorption. This can be revealed, when in the presence of  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ , or  $\text{H}_2\text{S}$ , protonation of such bases as  $\text{NH}_3$ , pyridine or 2,5-dimethylpyridine (DMP) occurs on silanol groups that never manifest any Brønsted acidity with these bases at normal conditions [8]. The effect suggests a new explanation of the promoting action of the above gases in the reactions catalyzed by Brønsted sites [9]. Besides the above effect of induced Brønsted acidity, induced basicity in the presence of adsorbed bases has also been detected spectroscopically [10].

Lewis acidity can also be influenced by adsorbed acidic molecules. This effect was illustrated by CO adsorption on CaO pre-exposed to  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ , where the most high-frequency band of adsorbed molecules moves greatly to the higher wavenumbers [11]. The dopants exist here in the form of surface  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  or  $\text{SO}_4^{2-}$  ions, and one can consider the surface as a layer of corresponding salt, which exhibit higher electron accepting ability of surface cations, as compared with the pure oxide. In the electrostatic model, the increased frequency shift of adsorbed CO reflects the higher electric field of the cation surrounded by the anions larger than  $\text{O}^{2-}$ , such as  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ . This effect is consistent with superacidity of oxides doped with  $\text{SO}_4^{2-}$  and explains the extremely high Lewis acidity of cationic sites in zeolites, much higher than that of the oxides of the same elements. In fact, the position of the band of CO adsorbed on Ca or Na forms of zeolites is higher than for pure or modified oxides and corresponds to Lewis sites of rather strong acidity.

For zeolites adsorption of CO or nitrogen on the cations can lead to the formation of polycarbonyls or complexes of two or three  $\text{N}_2$  molecules with the same metal ion. Then, addition of the next molecule affects the spectrum of previously adsorbed one, and this can be considered as a kind of lateral interactions. Interactions between the molecules adsorbed on different sites should rather be manifested in the spectra of adsorbates which prefer linkage to the framework oxygen atoms. In fact, in the spectra of fluoroform  $\text{CHF}_3$ , which forms H-bond with the framework oxygen atoms, decrease of coverage was shown to the raising intensity of the band of stretching C-H vibration [12]. This unequivocally testifies for the static interaction between the adsorbed molecules. The influence of adsorbed fluoroform or  $\text{SO}_2$  upon the basicity of framework oxygen atoms was recently demonstrated in our experiments with  $\text{NO}^+$  ions as a test for the strength of basic sites.



*The work was supported by RSCF, grant 24-23-00606.*

## References

- [1] *Tsyganenko A.A. et al. // Catalisys Today. 2014. V. 226. PP. 73–80.*
- [2] *Tsyganenko A.A., Denisenko L.A., Zverev S.M., Filimonov V.N. // J. Catalysis. 1985. V. 94. PP. 10-15.*
- [3] *Tsyganenko A.A., Zverev S.M. // React. Kinet. Catal. Lett., 1988. V. 36. PP. 269-274.*
- [4] *Tsyganenko Yu.A., Tsyganenko A.A., Smirnov K.S. // Vibrational Spectroscopy. 1993. V. 6. N 1. PP. 15-23.*
- [5] *Tsyganenko Yu.A. et al. // Vibrational Spectroscopy. 1996. V. 13. N 1. PP. 11-22.*
- [6] *Dobrotvorskaia A.N. et al. // Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2015. V. 148. PP. 271–279.*
- [7] *Dobrotvorskaia A.N. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. 2018. V. 354. PP. 4-10.*
- [8] *Tsyganenko A.A. et al. // Catal. Letters, 2000. V. 70. N 3-4. PP. 159-163.*
- [9] *Hosotsubo T., Sugioka M., Aomura K. Bull. Fac. Eng., Hokkaido Univ. 1981. N 102. PP. 119-129.*
- [10] *Storozheva E.N., Sekushin V.N., Tsyganenko A.A. // Catal. Letters. 2006. V. 107. N.3-4. PP.185-188.*
- [11] *Ezdaikova (Voronina) K.V. et al. // Optics and Spectroscopy. 2023. V. 131. N. 10. PP. 964–974.*
- [12] *Tsyganenko A.A. et al. // Catalisys Today. 2014. V. 226. PP. 73–80.*

## НОВЫЙ ПОДХОД К ПОВЫШЕНИЮ СЕЛЕКТИВНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ 4,4-ДИМЕТИЛ- 1,3-ДИОКСАНА ПО РЕАКЦИИ ПРИНСА

**Тухватшин В.С., Вакулин И.В., Талипов Р.Ф.**

*Уфимский институт науки и технологий, Россия, Уфа*

*E-mail: vadimtukhvatshin@yandex.ru*

4,4-Диметил-1,3-диоксан (ДМД) – ключевой полупродукт диоксанового метода синтеза изопрена-изопрена. Указанный метод получения изопрена имеет существенный недостаток – не высокую селективность на первой стадии – наряду с целевым ДМД происходит образование побочных продуктов (пираны, 1,3-диолы и т.д.) в количестве до 30 % по мас. [1].

Нами предлагается новый подход к повышению селективности образования ДМД, основанный на сочетании двух основных взаимодополняющих факторов: образовании 1,3-диоксанов с участием олигомеров фор-

мальдегида через циклическое переходное состояние и возможностью ее стабилизации в полостях пористого материала (подход transition state shape selectivity), что обеспечивает значительное увеличение селективности процесса синтеза ДМД.

Так, с использованием высокоточных неэмпирических приближений установлено строение переходных состояний конкурирующих реакций образования по реакции Принса алкилзамещенных 1,3-диоксанов, алкилзамещенных гидрированных пиранов, алкилзамещенных гидрированных фуранов. Определен характер стабилизации найденных переходных состояний реакций образования алкилзамещенных 1,3-диоксанов и алкилзамещенных гидрированных пиранов в полостях цеолитов элементного состава  $\text{Ca}_x[\text{Al}_{2x}\text{Si}_y\text{O}_z] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и углеродных нанотрубок с диаметром до 20 Å и показано, что зависимость энергии стабилизации переходных состояний от диаметра полости имеет ярко выраженный экстремум, при этом максимум стабилизации переходных состояний конкурирующих реакций наблюдается при различных значениях диаметров полости углеродных нанотрубок – 9.4 Å в случае 1,3-диоксанов и 10,9 Å в случае гидрированных пиранов [2, 3]. В дополнении к этому, ярко выраженный экстремум имеют экспериментально зависимости констант скоростей реакций по расходу формальдегида и накопления ДМД от диаметра пор цеолитов (установленные методом формальной кинетики) [4], а также селективности образования ДМД от величины диаметра пор цеолитов (установленные методом однофакторной оптимизации) [5-7]. Следует отметить, что результаты опытов по выявлению влияния природы пористого материала и размера его пор на выход и селективность образования ДМД были подтверждены в лаборатории гомогенных процессов научно-технологического центра ПАО «Нижнекамскнефтехим».

Таким образом, изменение геометрии и природы пористого материала, позволяет регулировать селективность процесса образования промышленно важного ДМД.

## Литература

- [1] Плате Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. М.: Наука, 2002. 696 с.
- [2] Vakulin I.V., Talipov R.F. Ab initio study of 1,3- dioxanes formation from formaldehyde dimer and alkenes // Computational and Theoretical Chemistry. 2013. 1013. P. 57-61.
- [3] Vakulin I.V., Talipov R.F. Theoretical investigation of the role of formaldehyde dimers in the Prins reaction // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2013. V. 110. P. 41-52.
- [4] Овчинников Г.А., Тухватшин В.С., Илбаев Р.С., Талипов Р.Ф. Кинетика реакции 2-метилпропена с формальдегидом в присутствии синтетических цеолитов // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 4. С. 465-469

- [5] Тухватшин В.С., Талипов Р.Ф., Талипова Г.Р. Оптимизация условий синтеза 4,4-диметил-1,3-диоксана из *трет*-бутанола в присутствии углеродсодержащих пористых материалов // Журнал прикладной химии. 2022. Т. 95. № 7. С. 860-864.
- [6] Тухватшин В.С., Талипов Р.Ф., Талипова Г.Р. Оптимизация условий синтеза 4,4-диметил-1,3-диоксана при конденсации *трет*-бутанола с формальдегидом в присутствии цеолитов типов А и Х // Нефтехимия. 2022. Т. 62. № 6. С. 995-1000.
- [7] Овчинников Г.А., Тухватшин В.С., Талипова Г.Р. Повышение селективности образования 4,4-диметил-1,3-диоксана по реакции Принса в присутствии цеолитов типов А и Х // Нефтегазохимия. 2021. № 1. С. 43-46.

## **КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА NI (II) С 1-АЗА-18-КРАУН-6 ЭФИРОМ В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНО- ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

**Усачева Т.Р.<sup>1</sup>, Куранова Н.Н.<sup>1</sup>, Смирнов Е.П.<sup>1</sup>, Романенко Ю.Е.<sup>1</sup>,  
Фам Тхи Лан<sup>2</sup>, Кушнир Р.А.**

<sup>1</sup>*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Российская Федерация, г. Иваново, E-mail: oxt@isuct.ru*

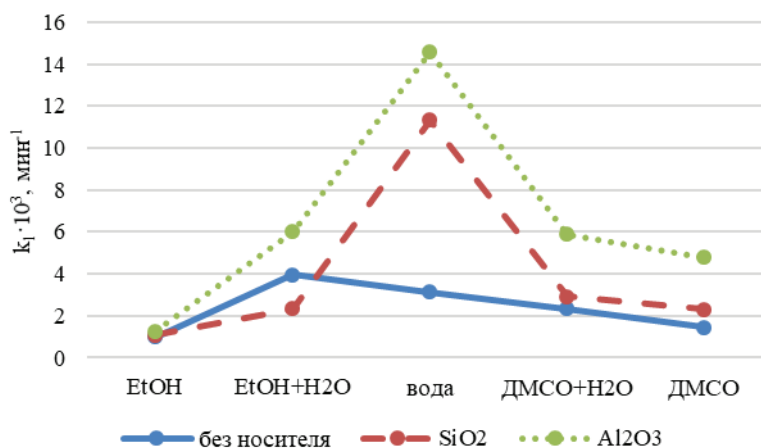
<sup>2</sup>*Институт материаловедения, Вьетнамская академия наук и техно-  
логий, Вьетнам, г. Ханой, E-mail: ptlan@itt.vast.vn*

Благодаря структуре и свойствам краун-эфиры находят применение в качестве межфазных катализаторов органических реакций и химических процессов, сокатализаторов и промотирующих добавок. При этом краун-эфиры проявляют способность к избирательному комплексообразованию.

Целью настоящей работы являлось выявление каталитических свойств комплекса никеля (II) с 1-Аза-18-краун-6 (1,4,7,10,16-пентаокса-13-аза-18-короксо-18-декан), нанесенного на поверхность двух носителей: силикагеля и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , в реакции восстановления кратной углеродной связи в молекуле диэтилового эфира малеиновой кислоты в различных растворителях (в жидкой фазе). Методом одностадийной пропитки поверхности носителя (силикагеля и активного  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) раствором, содержащим 1-Аза-18-краун-6,  $\text{Ni}^{2+}$  и комплекс  $[\text{Ni} \text{ 1-Аза-18-краун-6}]^{2+}$ , с последующим фильтрованием носителя была проведена модификация готового промышленного  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и силикагеля. Каталитические свойства полученных образцов про-

веряли в реакции жидкофазного восстановления кратной углеродной связи в молекуле диэтилового эфира малеиновой кислоты (ДЭМК). Каталитическое гидрирование ДЭМК проводилось в 5 системах растворителей: вода, вода+этанол (40 об% этанола), этанол, вода+ДМСО (40 об. % ДМСО), ДМСО. На каталитическую активность проверялся как комплекс 1-Аза-18-краун-6 с  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  в растворе, так и нанесённый на поверхность носителя: силикагеля и оксида алюминия.

Предварительное нанесение комплекса  $[\text{Ni } 1\text{-Аза-18-краун-6}]^{2+}$  на твёрдый носитель или практически не оказывало влияния на активность (спиртовые растворы), или существенно повышало эффективность гидрирования (водный раствор). Незначительное уменьшение активности гидрирования на обоих носителях отмечено при переходе от растворителя вода-ДМСО к ДМСО. В отсутствии носителя активность монотонно уменьшается с ростом концентрации ДМСО в растворителе. Установлено, что комплекс  $[\text{Ni } 1\text{-Аза-18-краун-6}]^{2+}$ , нанесённый на силикагель, в водном растворе проявляет наилучшую каталитическую активность и, следовательно, наиболее перспективен для использования в каталитических процессах гидрирования (рис. 1). Кроме этого, комплекс, гетерогенизированный на силикагеле, обладает каталитическими свойствами, значительно превосходящими в аналогичных условиях гетерогенизированные порфирилаты металлов платиновой группы [1].



**Рис. 1.** Константы скорости первого порядка ( $k_1, \text{мин}^{-1}$ ) реакции гидрирования диэтилового эфира малеиновой кислоты на комплексе  $[\text{Ni } 1\text{-Аза-18-краун-6}]^{2+}$

Использование бинарных водно-этанольных и водно-диметилсульфоксидных растворителей, а также индивидуальных этанол и диметилсульфоксид не способствуют росту активности катализатора на основе  $[\text{Ni } 1\text{-Аза-18-}$

краун-6]<sup>2+</sup> по сравнению с водой, что, вероятно, связано с усилением сольватации иона никеля при переходе от воды к водно-этанольным и водно-диметилсульфоксидным растворителям.

В случае образования комплекса никеля (II) с 18-краун-6 реализуется «криптанное допущение», позволяющее оценить изменения сольватного состояния короната на основе изменения в сольватном состоянии иона-комплексобразователя. В связи с этим можно предположить, что и изменение энергии Гиббса сольватации комплексной частицы  $[\text{Ni } 1\text{-Аза-18-краун-6}]^{2+}$  определяется изменениями энергии Гиббса иона никеля (II).

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования России (проект FZZW-2023-0008)*

### Литература

- [1] Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Зайцева С.В., Зданович С.А., Койфман О.И. // Макрогетероциклы. 2015. Т. 8. Вып. 2. С. 162-167. DOI: 10.6060/mhc140718p.

## KINETICS OF ENANTIOMERS ADSORPTION ON THE POROUS ADSORBENTS WITH SUPRAMOLECULAR CHIRALITY

**Uteeva Z.D., Sharafutdinova Yu.F., Balandina K.S., Kulikova V.G.,  
Guskov V.Yu.**

*Ufa University of Science and Technology, Russia, Ufa*

*E-mail: guscov@mail.ru*

From the beginning of XX century the application of adsorbents in industry caused the requirement to obtain porous materials with the set of properties. One of the key requirements for the adsorbents is the uniform pores. The problem of pore heterogeneity can be solved by metal-organic frameworks (MOF). MOFs are the promising class of porous systems that allows wide variation in pore size and pore space structure. MOFs have all crystal features, including space group and crystal chirality. Generally, MOF is referred as “chiral” if it has asymmetric carbon. In this case, both molecular and supramolecular chirality usually observed.

But in some cases, MOF hasn't any centers of chirality, but the whole crystal is chiral. This is the consequence of supramolecular chirality.

Another one class of porous adsorbents with supramolecular, but not molecular chirality is zeolite-like materials. Unlike MOF, these materials are obtained from cheaper chemical reagents and are generally more stable. Such materials have pores with a definite size and are capable of separating compounds according to their size and shape. Borophosphates of various metals are a promising class of zeolite-like materials. They have open-framework structures with wide pores due to the connection of metal polyhedral or organic species with oxygen-interlinked borate and phosphate anions. In this paper both types of chiral materials were used for chiral recognition during adsorption.

A set of MOF materials:  $[(H_2MPMD)_{5.5}(H_2O)_x]\{[Ge_{10}O_{21}(OH)_2]_2 \cdot [Ge_7O_{14}F_3]\}$ ,  $[\{Cu_{12}^I(trz)_8\} \cdot 4Cl \cdot 8 H_2O]_n$  and  $[In_2(pdc)_2(2,20-bipy)Cl_2]_n$ , and two borophosphates  $LiCu_2[BP_2O_8(OH)_2]$  and  $(NH_4)_{0.5}Co_{1.25}(H_2O)_2(BP_2O_8) \cdot 0.5H_2O$  and were obtained by hydrothermal synthesis. SEM, XRD and IR were used for determination of the synthesis accuracy. CD spectra were used in order to estimate the crystal chirality. The principal ability to chiral recognition was ascertained by adsorption isotherm analysis. Были получены кинетические кривые адсорбции энантиомеров ментола и триптофана из растворов в н-гептане и воде соответственно. Контроль количества адсорбированного вещества осуществлялся для ментолов – газохроматографически; для энантиомеров триптофана – спектрометрически.

В результате было обнаружено, что в ряде случаев наблюдается различие в скоростях адсорбции энантиомеров. Было показано, что энантиоселективность за счёт различной скорости адсорбции может существенно превышать таковую в равновесной области. In some cases, chiral recognition was not observed at equilibrium but occurred before equilibrium. In a nonequilibrium area of amount of adsorbed substance vs adsorption time curve, a phenomenon of very high enantioselectivity was discovered. The enantioselectivity coefficient values were 3–5, and even 11.8. Such extremely high enantioselectivity values were caused by the nontrivial kinetic curve for L-tryptophan. A far from the equilibrium, a plateau was observed on the curve. At the end of the plateau, the maximal enantioselectivity was observed. This mechanism of enantioselectivity enhancement can be useful for chromatographic separations, chemical sensors, and catalysts.

*This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 23-73-00119)*



## КСЕРОГЕЛИ И НАНОПОРОШКИ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ И $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}[\text{ZrYb}]\text{O}_2$ ДЛЯ СОРБЦИИ АНИОНОВ

Вахрушев Н.Е.<sup>1</sup>, Михаленко И.И.<sup>1</sup>, Ильичёва А.А.<sup>2</sup>, Коновалов А.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГАОУ ВО Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, Россия Москва

E-mail: 1142230250@pfur.ru, mikhalenko\_ii@pfur.ru

<sup>2</sup>ФГБУН ИМЕТ им. А.А.Байкова, Россия, Москва

E-mail: a.ilicheva00@mail.ru, ak357@rambler.ru

Основное применение сложнооксидных алюмоциркониевых (AZ) систем связано с изготовлением керамических материалов. Однако, данные объекты с развитой поверхностью и высокой термостабильностью представляют интерес как адсорбенты [1] и носители катализаторов [2].

Предшественники керамики – ксерогели и высокодисперсные порошки, в зависимости от исходных веществ, вводимых добавок, условий проведения золь-гель синтеза (ЗГС) и термических обработок показывают разную способность в извлечении загрязняющих веществ из водной среды.

Цель работы – синтезировать золь-гель методом моно- и сложнооксидные системы  $x\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ , где  $x = 0; 35; 65; 100$  мольных % оксида алюминия, с термообработками при 180°, 500° и 800 °С, сравнить структуру, текстуру и адсорбционные свойства порошков-прекурсоров AZ керамики без и с добавлением 3 %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  от  $\text{ZrO}_2$ .

Вводимые обозначения – Z, 35AZ, 65AZ и A.

Был проведен обратный ЗГС (1ч., 25 °С) с  $\text{NH}_4\text{OH}$ , солями  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{ZrOCl}_2$ ,  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$  и структурообразователем ПВП (1 % масс.) с последующими промывкой водой, этанолом и термосушкой гидрогеля (3 ч, 180 °С), а также прокаливанием 1 ч при 500 °С и 1 ч при 800 °С.

Полученные порошки были исследованы методами термического анализа (Netzsch STA 409 PC/P), дифрактометрии (Ultima IV), электронной микроскопии (SUPRA 40-30-87), низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (анализатор пористости и удельной поверхности TriStar-3000), определен дзета-потенциал  $\text{AZYb}$  частиц (Litesizer™500).

Используя спектры поглощения адсорбтивов (Эковью УФ1200), рассчитывали извлечение анионов в режиме быстрой и длительной адсорбции метилоранжа и диоксид-ионов из водной среды при 25 °С.

Порошки  $x\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}(100-x)\text{ZrO}_2$ . Для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  характерны рефлекс метастабильных форм  $\gamma$ -фазы, для  $\text{ZrO}_2$  обнаружены псевдокубическая  $f$  фаза и моноклинная фаза. Для бинарной системы 65AZ в присутствии  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  наблю-

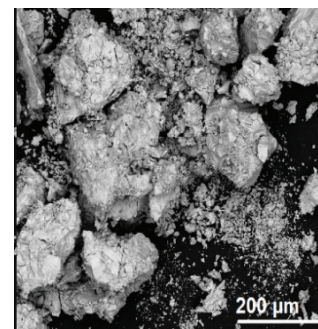
далась только фаза  $f\text{-ZrO}_2$ . У систем AZ рефлекс  $\text{ZrO}_2$  уширен, гидратированный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ингибирует кристаллизацию  $\text{ZrO}_2$ . Морфология порошков представлена агломератами различных размеров (рис.1). С ростом содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  размер агломератов частиц увеличивается, но состоят они из более мелких частиц.

Морфология и удельная поверхность прокаленных образцов (табл. 1) в линейке А – 65AZ – 35AZ – Z, отличается у моно оксидных и бинарных систем. Удельная поверхность ксерогелей (180 °С) возрастает от 21 до 298 м<sup>2</sup>/г, что связано с высокой степенью гидратирования ксерогеля при избытке оксида алюминия [3].

Значения  $S_{\text{уд}}$  образцов А и 65AZ резко возрастают после прокаливания при 500 °С. Повторное прокаливание тех же образцов при 800 °С способствует спеканию агломерированных частиц и значения  $S_{\text{уд}}$  уменьшается в 1.5 (А), 1.7 (65AZ), 2.8 (35AZ) и 4.6 (Z) в сравнении с 500°.

**Табл. 1.** Влияние термообработок порошков А(1), 65AZ(2), 35AZ(3), Z(4) на удельную поверхность и сорбцию МО при 24 °С

t, °С	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г				Сорбция, мкмоль/г			
	1	2	3	4	1	2	3	4
180	21	33	172	298	4.2	4.9	5.4	5.8
500	186	181	147	79	3.2	5.5	7.2	7.0
800	126	108	52	17	0.3	5.7	3.1	0.5



**Рис. 1.** 35AZ (500 °С)

Сорбция МО из раствора с начальной концентрацией  $C_0 = 30$  мкМ, отнесенная к единице массы сорбента ( $\Gamma_m$ ), имеет тенденцию к росту в ряду  $A \rightarrow xAZ \rightarrow Z$  (180°, 500°), но после прокаливания А и Z порошков при 800° степень извлечения многократно снижается, тогда как у систем  $xAZ$  значения  $\Gamma_m$  мало зависят от температуры обработки (табл.1). Изотермы адсорбции  $\Gamma_s$ , мкмоль/м<sup>2</sup> метилоранжа были линейными в интервале равновесных концентраций 5÷40 мкМ. С повышением содержания оксида алюминия константы Генри уменьшались (рис.2).

**Образцы xAZYb.** Для всех профилей ДСК характерны эндо-эффект удаления адсорбционной воды при ~135 °С и экзо-эффект при ~263 °С перехода гидроксид – аморфный оксид и экзо-эффект кристаллизации твёрдых растворов с увеличением  $T_{\text{крист}}$  с ~ 905 °С ( $x = 35$ ) до 1320 °С ( $x = 65$ ). Ксерогели xAZYb рентгеноаморфными. Рефлексы псевдо-кубической фазы твёрдого раствора  $\text{ZrO}_2$  после прокаливания при 800° более выражены у образца 35AZYb. Результаты РФА согласуются с данными метода БЭТ. Удельная

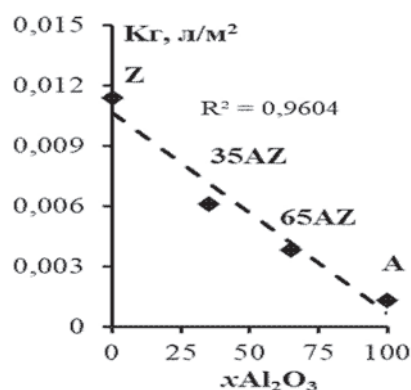
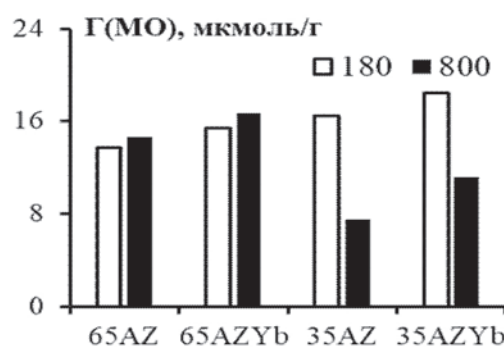


Рис. 2. Константы Генри адсорбции MO

Рис. 3. Сорбция MO ( $C_0 = 75$  мкМ)

поверхность и пористость 35AZYb и 65AZYb различаются (табл.2). Дзета-потенциал частиц 35AZYb равен +31 мВ (180°) и +37 мВ (800°), образцы AZYb хорошо адсорбируют анионы.

Сравнение сорбции MO (рис. 3) показывает рост значений  $\Gamma_m$  для  $x$ AZYb на 12 % и 40 % у образца  $x=35$  (800°C) с пониженной сорбцией.

Наряду с красителем MO проверялось влияние Yb на извлечение анионов-поллютантов Cr(VI). Изотермы сорбции дихромат ионов ( $C_{\text{ОДХ}} = 0.1 \div 0.5$  mM, 24 ч) соответствовали уравнению Ленгмюра с параметрами: емкость монослоя  $\Gamma_m$  в мкмоль/г и  $\Gamma_s$  в мкмоль/м², константы  $K_L$  (табл.3).

Табл. 2. Текстульные данные  $x$ AZYb

°C	35AZYb			65AZYb		
	$S_{\text{уд}}$	$V_{\text{пор}}$	$r_{\text{пор}}$	$S_{\text{уд}}$	$V_{\text{пор}}$	$r_{\text{пор}}$
180	272	0.21	4	144	0.21	6
800	75	0.25	9	113	0.47	12

$S_{\text{уд}}$ , м²/г; объем и радиус пор в см³/г и нм

Табл. 3. Модель Ленгмюра

800°	$\Gamma_m$	$\Gamma_s$	$K_L$
35AZ	127	2.44	7.0
35AZYb	217	2.92	5.0
65AZ	213	2.03	8.5
65AZYb	323	2.85	3.6

Видно, что емкость монослоя больше у образцов с Yb, тогда как константа адсорбционного равновесия ( $K_L$ , л/ммоль) существенно меньше, т.е. прочность связи понижается, возможно, вследствие лигандного эффекта.

Данные кинетики адсорбции ДХ-ионов на ксерогелях  $x$ AZ и  $x$ AZYb также показали влияние ионов  $\text{Yb}^{+3}$ . Нелинейные временные зависимости адсорбции соответствовали уравнению 2-порядка Хо-Маккея, полученного в рамках модели Ленгмюра. Начальная скорость и константы скорости адсорбции снижались в 1.5–3 раза в зависимости от  $x$ , а емкость монослоя увеличивалась. Состав сорбента  $x$ AZ, степень кристалличности и гидратированность определяют влияние на адсорбцию

анионов добавки РЗЭ ( $\text{Yb}^{+3}$ ), стабилизирующей тетрагональную фазу  $\text{ZrO}_2$  в AZ керамике.

### Литература

- [1] *Algarni T.S., Al-Mohaimeed A.M.* // Journal of King Saud University. Science. 2022. V.34. №8. 102339. DOI: 10.1016/j.jksus.2022.102339
- [2] *Zhukova A. et al.* Research on Chemical Intermediates. 2024. Т. 50. № 3. С. 1331-1354. DOI: 10.1007/s11164-023-05174-5.
- [3] *Вахрушев Н.Е., Михаленко И.И. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2023. Т.59. № 3. С.269-276. DOI: 10.31857/S0044185623700328

## ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНОГО ОКСИДА $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , ЛЕГИРОВАННОГО ЛАНТАНОМ

**Весельникова Ю.Д., Белоусов А.С., Пархачева А.А., Сулейманов Е.В.**

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород, Россия*

*E-mail: yulchikv20@gmail.com*

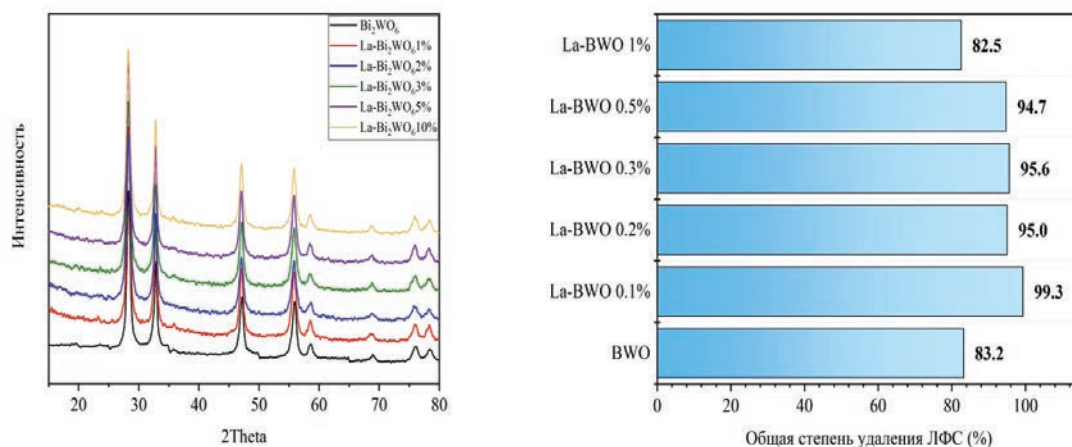
Одним из наиболее перспективных направлений исследований в настоящее время является разработка высокоактивных гетерогенных фотокатализаторов для осуществления процессов очистки воды и воздуха от органических веществ. Наиболее важным аспектом в разработке гетерогенных фотокатализаторов является их способность к эффективному поглощению солнечного излучения. В настоящее время вольфрамат висмута ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ), имеющий структуру перовскита, является одним из наиболее исследуемых фотокатализаторов, что обусловлено простотой его получения, возможностью гибкого регулирования физико-химических свойств путем варьирования условий получения, а также способностью к поглощению видимого излучения. Однако немодифицированный  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  характеризуется относительно низкой активностью и стабильностью. Поэтому в данной работе была исследована его модификация ионами лантана для улучшения фотокаталитических свойств.

Образцы фотокатализаторов  $x\%-\text{Bi}_2\text{WO}_6$  ( $x$ —мольная доля лантана) получали гидротермальным методом. Структура соединений была подтверждена с помощью рентгенофазового анализа, который показал формирование необходимых фаз (рисунок 1а).

Фотокаталитическая активность полученных соединений исследовалась в модельной реакции разложения антибиотика левофлоксацина (ЛФС). Разложение ЛФС проводили при следующих условиях: начальная концентрация загрязнителя –  $20 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ , концентрация фотокатализатора –  $1.0 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ , продолжительность процесса – 6 ч, источник видимого света – светодиодная лампа мощностью 30 Вт.

Можно отметить, что легирование лантаном позволило повысить фотокаталитическую активность  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , как показано на рисунке 1б. При содержании лантана в образце 0.1–0.5 мол.% степень удаления ЛФС достигала 95–99 %, в то время как при использовании вольфрамата висмута не превышала 83 %.

Дальнейшие исследования будут направлены на установление основных закономерностей процесса фотоокисления (влияние концентрации катализатора, красителя и др.), выявление кинетики и механизма и реакции, а также оценку активности разработанных материалов в разложении других загрязнителей.



**Рис. 1.** (а) Рентгенограммы соединений и (б) их фотокаталитическая активность в разложении левофлоксацина.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSWR-2023-0024).*



## **МОДИФИКАЦИЯ ГРАНУЛ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ**

**Вокурова Д.А., Никифорова Т.Е.**

*ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, г. Иваново*

*E-mail: fresh-limon@mail.ru*

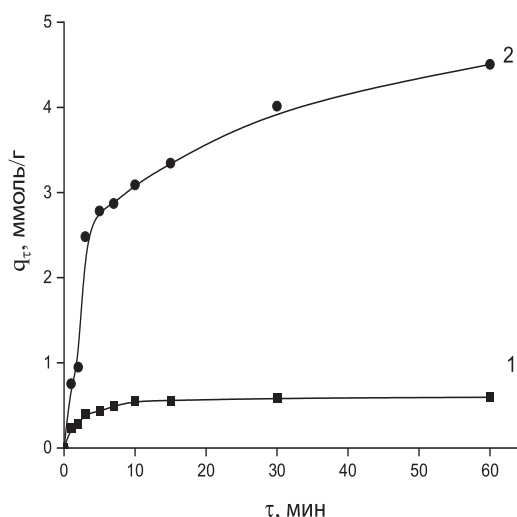
Загрязнение водных ресурсов – одна из наиболее острых экологических проблем современности, имеющая катастрофические последствия как для окружающей среды, так и для здоровья человека. Ее масштабы постоянно растут [1,2]. Этот рост обусловлен несколькими факторами, взаимосвязанными и усиливающими друг друга. Во-первых, стремительное развитие промышленности приводит к колоссальному увеличению объемов промышленных стоков, насыщенных разнообразными загрязняющими веществами, включающими тяжелые металлы, такие как медь, свинец, ртуть, кадмий и хром, представляющих особую опасность из-за своей высокой токсичности и способности накапливаться в организмах живых существ, но и о широком спектре органических соединений. Необходимость решения данной проблемы осознается повсеместно, и разрабатываются различные методы очистки воды. Среди них можно выделить фильтрацию, химическое осаждение, флотацию, коагуляцию и ионный обмен. Однако, как отмечают [3], наиболее эффективным методом удаления тяжелых металлов из воды является адсорбция. Традиционно в качестве адсорбентов используются пористые материалы, такие как активированный уголь и цеолиты, но они имеют ряд недостатков, указанных в работе [4]. Таким образом, несмотря на существование методов очистки воды, проблема загрязнения водных ресурсов остается крайне актуальной. Цель нашей работы состояла в том, чтобы подобрать сшивающий реагент для проведения химической модификации целлюлозы для получения композиционных сорбентов, обладающих высокими сорбционными характеристиками для эффективной очистки водных сред от ионов тяжелых металлов.

Предварительно измельченные волокна хлопковой целлюлозы растворяли в смеси растворителя NaOH/мочевина при температуре -12,5°C до тех пор, пока раствор не станет прозрачным, с последующим введением полученного раствора по каплям в раствор хлорида натрия при перемешивании в течение 10 мин. Полученные гранулы целлюлозы тщательно промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и подвергали об-



работке при температуре 25°C в течение 2 ч эпихлоргидрином. Наконец, гранулы целлюлозы отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до pH 7 и высушивали на воздухе. Далее в колбе с притертой пробкой растворяли углеродные нанотрубки, предварительно окисленные в растворе перманганата калия при pH 2-3 при нагревании в течение 40 мин, в толуоле, а затем вносили целлюлозные гранулы, обработанные эпихлоргидрином. Реакцию осуществляли при температуре 25°C в течение 2 ч. Полученные модифицированные целлюлозные гранулы отфильтровывали, тщательно промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе. Кинетику сорбции исследовали в статических условиях при перемешивании методом ограниченного объема раствора [5]. Определение текущей концентрации ионов металлов ( $C_t$ ) в растворе осуществляли методом спектрофотометрии на приборе «SPECORD M-50».

На рис. 1 представлена зависимость количества адсорбированной меди сорбентами от времени контактирования.



**Рис. 1.** Кинетика сорбции ионов Cu (II) целлюлозными гранулами:  
1 – исходными; 2 –модифицированными углеродными нанотрубками

Как видно из рис. 1, время достижения равновесного состояния гранулами целлюлозы, модифицированными углеродными нанотрубками, составляет 15 минут, что в 2 раза меньше, по сравнению с исходными целлюлозными гранулами. Для детального анализа кинетики адсорбции были применены модели псевдо-первого, псевдо-второго порядка и Еловича (таблица 2).

**Таблица 2.** Кинетические параметры сорбции ионов Cu (II)

Сорбент	$q_e$ , ммоль/ г	$\alpha$ , %	Псевдо-первый порядок			Псевдо-второй порядок			Модель Еловича		
			$q_e$ , ммоль/г	$k_1$ , мин <sup>-1</sup>	$R^2$	$q_e$ , ммоль/г	$k_2$ , ммоль/ г*мин	$R^2$	$\alpha$ , ммоль· (г·мин) <sup>-1</sup>	$\beta$ , г·ммоль <sup>-1</sup>	$R^2$
Исходные целлюлозные гранулы	0,58	62	0,61	0,0003	0,96	0,58	1060	0,99	1600	10,49	0,93
Модифици- рованные целлюлозные гранулы	4,01	89	3,7	0,01	0,81	4,07	54,01	0,99	1,23	1,09	0,89

Обработка экспериментальных данных показала, что модель псевдо-второго порядка наиболее точно описывает процесс для обоих типов адсорбентов – как модифицированных, так и исходных целлюлозных гранул, с коэффициентом корреляции 0.99. Для анализа вклада в кинетику процессов адсорбции и десорбции ионов Cu(II) из водных растворов была использована модель Еловича. Низкое значение константы десорбции для модифицированных гранул свидетельствует о том, что процесс десорбции протекает медленно и оказывает незначительное влияние на общую скорость сорбции. Напротив, высокое значение константы десорбции для исходных целлюлозных гранул предполагает относительно быструю десорбцию, обусловленную наличием меньшего числа активных центров сорбции и более слабых взаимодействий адсорбат-адсорбент.

Выводы. Разработан способ получения композиционного сорбента на основе целлюлозы и углеродных нанотрубок в виде гранул. Исследованы сорбционные свойства исходных и модифицированных целлюлозных гранул. В результате кинетического эксперимента установлено, что время достижения равновесия для исходных целлюлозных гранул составляет 30 мин, для модифицированных – 15 мин. Обработка результатов кинетики сорбции ионов меди в рамках различных моделей позволила выявить наиболее точное соответствие данных эксперимента модели кинетики псевдо-второго порядка. Использование модели Еловича для обработки кинетических данных позволило установить, что для модифицированных гранул процесс десорбции не оказывает влияние на общую скорость сорбции.

*Исследования выполнены с использованием ресурсов ЦКП.*

*Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004).*

## Литература

- [1] Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Вокурова Д.А. // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. 2023. Т. 66. №12. С. 91-100.
- [2] Gomez-Maldonado D., Dickson B., Au G., Borthier M. J., Li M., Espinosa E., Rodriguez A., Higgins B., Peresin M.S. // Carbohydrate Polymers. 2025. 347. 122771.
- [3] Gopinath V., Kamath S.M., Priyadarshini S., Chik Z., Alarfaj A.A., Hiraad A.H. // Biomed. Pharmacother. 2022. 146. 112492
- [4] Lee K., Jeon Y., Kwon G., Lee S., Ko Y., Park J., Kim J., You J. // Carbohydrate Polymers. 2024. 335. 122047
- [5] Yang R., Xie Ch., Wan X., Li H., Ge L., Li X., Zhao G. // Chemical Engineering Journal. 2024. 498. 155017.

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК В МУЛЬТИ ОКСИДНЫХ ПОРОШКАХ $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ НА АДсорбЦИЮ ТАНИНА, РУТИНА И КВЕРЦЕТИНА ИЗ ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОГО РАСТВОРА

**Волков С., Усов Н.О., Михаленко И.И.**

*ФГАОУ ВО Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, Россия Москва*

*E-mail: 1032245287@pfur.ru, usov\_no@pfur.ru, mikhalenko\_ii@pfur.ru*

В работе представлены характеристики адсорбции полифенольных соединений из бинарного растворителя  $H_2O$ – $C_2H_5OH$  50 об.% на мульти оксидных порошках  $50Al_2O_3$ - $50[ZrM]O_2$  и  $50Al_2O_3$ - $49[ZrM]O_2$ - $1SrO$  с оксидом РЗМ = Ce, Sm, Yb в количестве 3 мол.% от  $ZrO_2$ , которые были получены методом золь-гель с последующей сушкой и термообработкой при 950 °С. Алюмоциркониевые (AZ) порошковые системы, как предшественники керамических материалов медицинского назначения [1,2], перспективны для применения в качестве сорбентов [3] и носителей катализаторов [4].

Фенольные соединения растительного происхождения (танин, рутин, кверцетин), содержат большое количество –ОН-групп и являются биологически активными добавками. Содержащие эти вещества экстракты коры дуба используются в фармацевтической практике [5].

Цель работы – методом спектрофотометрии сравнить степени извлечения танина, рутина, кверцетина при длительности выдерживания адсорбционных систем 2 и 7 суток с алюмоциркониевыми порошками, допированными  $Yb^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$  и  $Sr^{2+}$ .

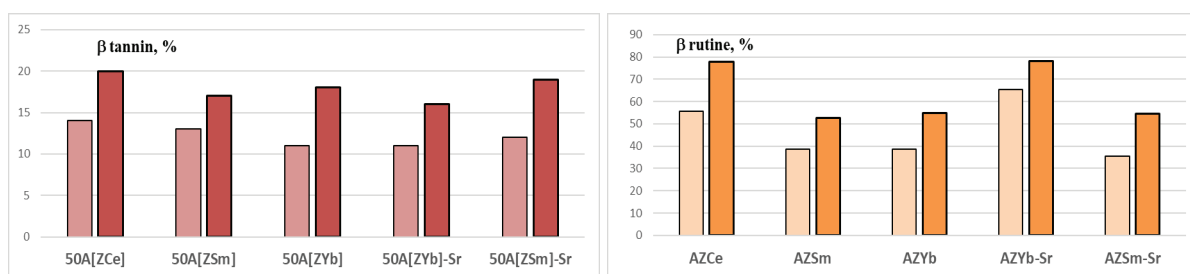
Аналитические полосы поглощения были 360, 358 и 362 нм для танина, рутина и кверцетина соответственно. Особое внимание уделено стабильности калибровок.

Удельные поверхности порошков (Суд БЭТ в м<sup>2</sup>/г) указаны в табл. 1.

**Табл.1.** Процентное увеличение извлечения танина (Т), рутина, (Rut) и кверцетина (Qv) при сравнении  $\beta$  для 2 и 7 дней адсорбции

$\Delta\beta_{\text{отн}} \% = 100 \cdot [(\beta_7 - \beta_2) / \beta_2]$ при 25 °С					
$S_{\text{уд}}$ м <sup>2</sup> /г	AZCe 61	AZSm 35	AZYb 52	AZYbSr 49	AZSmSr 43
Т	37	30	66	46	57
Rut	40	36	42	20	53
Qv	19	22	25	14	38

Степень извлечения танина (Рис. 1) увеличивалась во времени выдерживания адсорбционных систем на 30–60 % в зависимости от состава сорбента, что можно объяснить адсорбционно-индуцированной деформацией поверхности сорбентов. Способность к разработке поверхности сорбента уменьшается в ряду 50A[ZYb] > 50A[ZSm]Sr > 50A[ZYb]Sr > 50A[ZCe] ~ 50A[ZSm] для значений относительного увеличения степени извлечения  $\Delta\beta_{\text{отн}} \%$ , проведенное в таблице. Добавление стронция к 50A[ZYb] снижает извлечение танина в 1,5 раза. Это подтверждает тот факт, что SrO вводится в состав с целью повышения трещиностойкости керамики для стоматологии. Однако добавление стронция к 50AZSm дает прямо противоположный эффект. Относительное увеличение извлечения рутина составляет от 20 до 53 % (Табл. 1).



**Рис. 1, 2.** Извлечения танина и рутина через 2 (светлый цвет) и 7 дней (темный цвет)

Качественно те же результаты получены для рутина и кверцетина (Рис. 2, 3, Табл. 1). Влияние стронция на  $\Delta\beta_{\text{отн}}$  зависит от редкоземельного допанта. Наименьшее  $\Delta\beta_{\text{отн}} \%$  (rutin) у AZYbSr, наибольшее у AZSmSr, для AZ без стронция  $\Delta\beta_{\text{отн}} \%$  близки.

Аналогично танину и рутину в случае адсорбционного извлечения кверцетина также наблюдается рост  $\beta\%$  (Рис.3) с повышением времени контакта. Но значения  $\Delta\beta_{\text{отн}}\%$  меньше и лежат в интервале от 14 до 38 % (Табл.1). Как и в случае рутин, наименьшее  $\Delta\beta_{\text{отн}}\%$  у AZYbSr, а наибольшее у AZSmSr. В ряду образцов без Sr рост сорбционной способности во времени соответствует ряду AZCe < AZSm < AZYb.

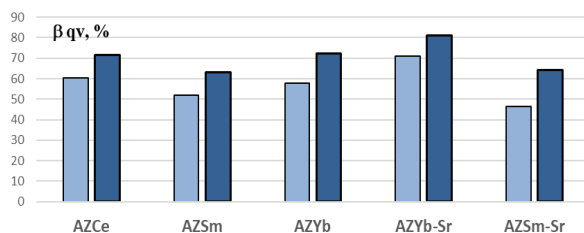


Рис. 3. Извлечение кверцетина

Для длительности адсорбции 2 дня были сопоставлены величины гиббсовской адсорбции БАВ, отнесенные к единице поверхности AZ сорбента.

### Заключение

Адсорбция танина, рутин и кверцетина из водно-спиртового (50 %oEt) раствора была изучена на мультиоксидных порошках оксида алюминия с тетрагональным диоксидом циркония, допированных оксидом редкоземельного металла и оксидом стронция. Для всех образцов увеличение длительности адсорбции с 2 до 7 суток приводит к дополнительной адсорбции, что свидетельствует об деформации поверхностного слоя адсорбента с повышением его сорбирующей способности. Относительное увеличение адсорбции в присутствии прочностной добавки стронция зависит от редкоземельного компонента, и оно различно для AZYb (снижение  $\Delta\beta_{\text{отн}}$ ) и AZSm (увеличение  $\Delta\beta_{\text{отн}}$ ). Следовательно, эффективность стронция снижать образование дефектов, инициированных адсорбцией (эффект Ребиндера), отсутствует в присутствии самария в составе мультиоксидной AZ системы.

*Выражаем благодарность сотрудникам ИМЕТ РАН имени А. А. Байкова к.х.н. Л.И. Подзоровой и А.А. Ильичевой за предоставленные для исследования образцы.*

### Литература

- [1] Mikhailina N. A. et al. Ceramics on tetragonal zirconium dioxide base for dental restoration // *Perspectivnye Materialy*. 2010. Т. 3. С. 44–48.
- [2] Podzorova L.I. et al. Corundum/tetragonal zirconium dioxide composites modified with strontium cations // *Inorganic materials*. 2023. Vol. 59. No. 6. pp. 696–704. DOI: <https://doi.org/10.31857/S0002337X2306012X>.
- [3] Algarni T.S., Al-Mohaimed A.M. // *Journal of King Saud University. Science*. 2022. V.34. №8. 102339. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2022.102339>
- [4] Zhukova A. et al. Research on Chemical Intermediates. 2024. Т. 50. № 3. С. 1331-1354, DOI: 10.1007/s11164-023-05174-5.
- [5] Рябов Н.А. и др. Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2021. Т.24, № 6. С.20-28. <https://doi.org/10.29296/25877313-2021-06-03>.

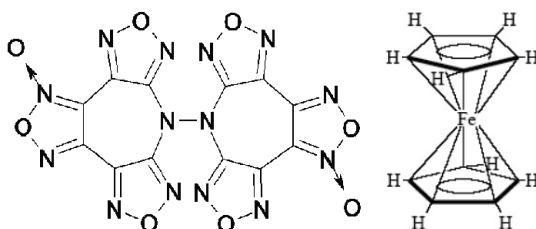
# КАТАЛИЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ АДИАБАТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ АЗОТА

Волкова Н.Н., Жолудев А.Ф., Кислов М.Б., Яновский Л.С.

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики  
и медицинской химии РАН, Россия, г. Черноголовка*

*E-mail: nvolkova@icp.ac.ru.*

Гетероциклические соединения с высоким содержанием атомов азота рассматриваются в настоящее время как одни из наиболее перспективных компонентов высокоэнергетических конденсированных материалов. К таким соединениям относятся и полиядерные гетероциклы на основе системы из азепинового (семичленный гетероцикл с одним атомом азота) и оксадиазольных (фуразановых и фуроксановых) колец [1-3], например, 1,1'-диоксид-7,7'-бис(трис ([1,2,5] оксадиазола)[3,4-b:3',4'-d:3'',4'''-f]азе-пин ( $Az_2(O)_2$ , рис. 1).



**Рис. 1.** Структура гетероцикла  $Az_2(O)_2$  и ферроцена Fc

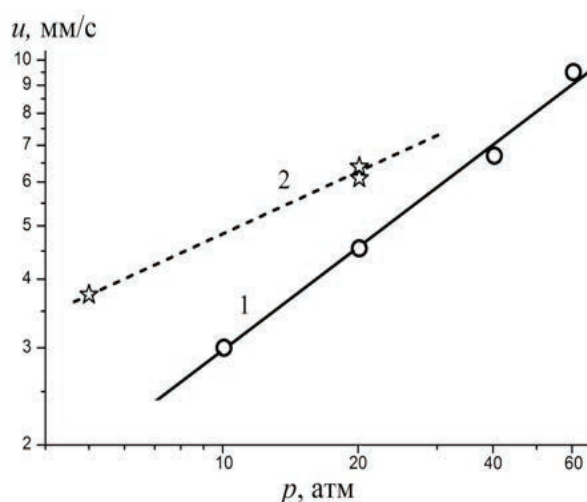
Соединение  $Az_2(O)_2$  способно к высокотемпературному адиабатическому превращению, сопровождающемуся значительным газовыделением и повышением температуры до 1500 К.

Такие процессы можно отнести к горению, а их скорость регулировать с помощью катализаторов. Например, известно, что наиболее эффективными катализаторами горения энергетических составов на основе перхлората аммония (ПХА) являются металлоорганические соединения [4-5]. В настоящее время в качестве катализаторов горения широко используются ферроцен (Fc) и его производные [5]. Предполагается [5], что производные фер-



роцена являются источником наноразмерных частиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , образующихся при окислении ферроценового цикла в волне горения.

Представляло интерес выяснить, способен ли ферроцен катализировать высокотемпературное превращение гетероциклических соединений типа  $\text{Az}_2(\text{O})_2$ ? Линейную скорость горения  $u$ , пропорциональную массовой скорости, определяли с помощью бомбы Кроуфорда – бомбы постоянного давления (БПД), заполненной азотом. Внутри бомбы размещен цилиндрический заряд с исследуемым веществом, над которым находится нихромовая спираль накаливания для инициирования процесса. Изменение давления в бомбе отслеживали с помощью измерительной системы, включающей в себя индуктивный датчик давления, линейная скорость рассчитывается после определения времени сгорания заряда известной длины. На рис. 2 представлены результаты, полученные при определении линейных скоростей высокотемпературных превращений соединения  $\text{Az}_2(\text{O})_2$  (прямая 1) и соединения  $\text{Az}_2(\text{O})_2$ , содержащего 5 % ферроцена (прямая 2). Скорости определены при разных начальных давлениях азота в камере.



**Рис. 2.** Барические зависимости скоростей высокотемпературного превращения соединения  $\text{Az}_2\text{O}_2$  (1) и композиции: 97 %  $\text{Az}_2\text{O}_2$  + 3 % Fc (2)

Как видно из рис. 2, введение в состав энергетического соединения  $\text{Az}_2\text{O}_2$  всего лишь 3 мас.% ферроцена приводит к росту скорости его высокотемпературного превращения. При этом зависимость скорости процесса от давления становится более слабой. Как правило, уменьшение зависимости скорости горения энергетических композиций от давления связывают со сменой механизма этого процесса. Это происходит, когда ведущая горение реакция переходит из газовой в твердую фазу. Возможно, в данном случае об-

разующиеся в высокотемпературной волне превращения наночастицы металла, обладающие высокой активной поверхностью, снижают вероятность сублимации энергетического гетероцикла, тем самым увеличивая вероятность протекания реакций, сопровождающихся тепловыделением, в твердой фазе. То, что каталитический эффект понижается при повышении начального давления в камере, в какой-то степени подтверждает этот вывод: высокое давление само по себе сдвигает равновесие в сторону уменьшения доли летучих компонентов в газовой фазе и роль катализатора снижается.

Показано, что ферроцен катализирует высокотемпературные превращения и более сложных композиций, включающих помимо  $Az_2O_2$  до 30 мас.% полимерного связующего.

Для того чтобы выяснить роль наночастиц в ускорении высокотемпературных процессов, исследованы макрокинетические закономерности горения тех же компонентов ( $Az_2O_2$  + полимерное связующее), содержащих различные количества детонационных наноалмазов, различающихся размером и формой наночастиц.

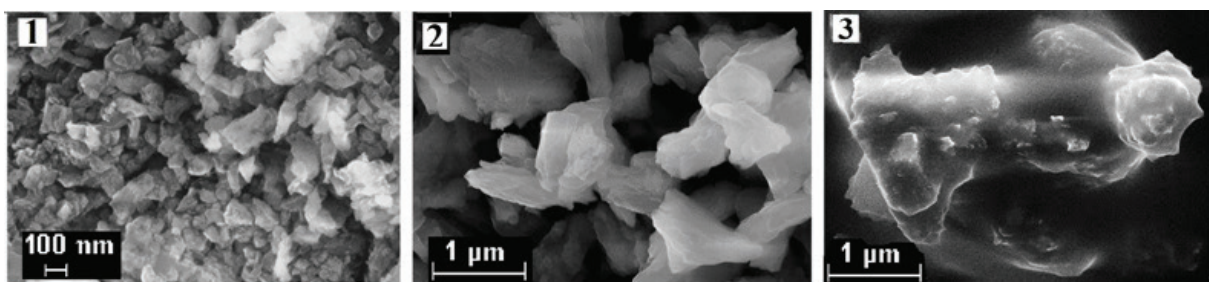


Рис. 3. СЭМ-изображения детонационных наноалмазов

Показано, что введение наноалмазов в энергетические составы способствуют заметному увеличению скорости горения последних. Этот эффект можно было бы объяснить высокой теплопроводностью алмаза [6], тем не менее, результаты исследования макрокинетических закономерностей горения ряда энергетических композиций, в состав которых были введены частицы, различающиеся химической природой, удельной поверхностью и теплопроводностью, показали, что решающим фактором, способствующим увеличению скорости горения энергетических составов, является высокая удельная поверхность частиц.

*Работа выполнена по теме Государственного задания № 124013100856-9.*

## Литература

- [1] Яновский Л.С., Лемперт Д.Б., Разносчиков В.В., Аверьков И.С. // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. № 3. С. 71-77.
- [2] Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В., Дашко Д.В., Разносчиков В.В., Яновский Л.С., Алдошин С.М. // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. №13. С. 1657-1664.
- [3] Astrat'ev A.A., Dashko D.V., Stepanov A.I. // Cent.Eur.J. Chem. 2012. V.10. N4. P. 1087.
- [4] Глазкова А.П. Катализ горения взрывчатых веществ. М.: Наука, 1976. 264 с.
- [5] Синдицкий В.П., Чёрный А.Н., Марченков Д.А. Механизм катализа горения производными ферроцена. 1. Горение перхлората аммония и ферроцена. // Физика горения и взрыва, 2014. Т.50ю №1, с. 59–68.
- [6] Горбачев В.А., Шевченко И.В., Миронов С.И. Наноалмазные компоненты энергоёмких конденсированных систем. 2022. М.: Из-во «Граница». 296 с.

## ПОЛУЧЕНИЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНОГО МАТЕРИАЛА БИОЧАР/ФЕРРИТ КОБАЛЬТА (II)

**Вяльцев А.В.<sup>1</sup>, Шабельская Н.П.<sup>1,2</sup>, Ульянова В.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова*

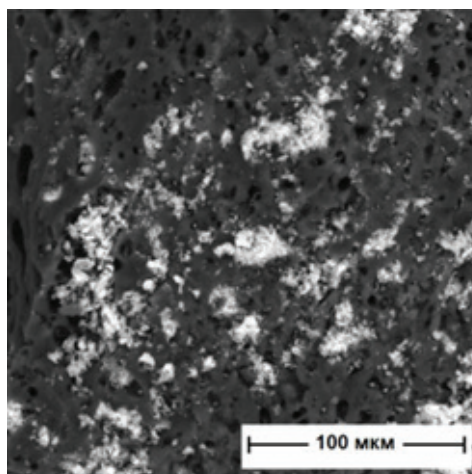
<sup>2</sup>*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Южный федеральный университет*

Иммобилизация катализатора на носителе является одним из важных способов избежать агломерации частиц и стабилизировать наноразмерное состояние. Синтез композиционных материалов [1] позволяет приблизиться к решению этой проблемы. Биоуголь выступает как отличный вспомогательный материал для получения катализаторов [2] благодаря ряду преимуществ: доступность сырья, большая удельная поверхность, насыщенная функциональными группами, пористая структура, низкая стоимость. Подобные сложные системы на основе биоугля и оксидного неорганического компонента применяют для разложения органических загрязнителей, производства солнечных батарей, покрытий экранов от электромагнитного излучения, удаления соединений кадмия из растворов, изготовления сенсоров, антимикробных покрытий. Комбинация  $MFe_2O_4$  и биоугля позволяет преодолеть их индивидуальные недостатки, сводит к минимуму количество агрегированных магнитных частиц и увеличивает каталитическую активность [3].

Цель работы – изучение технологических особенностей синтеза композиционного органо-неорганического материала на основе феррита кобальта (II) с применением золь–гель-реакции.

В качестве исходных материалов использовали раствор нитрата кобальта (II) с концентрацией 183 г/л, нитрата железа (III) с концентрацией 242 г/л, 3 мл 25 %-ного раствора аммиака, раствор лимонной кислоты. Использованы реагенты –  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – аналитической чистоты. В качестве органической части композита использовали биочар из скорлупы кокоса. Выбор данного биочара обусловлен его доступностью.

В результате проведенного исследования установлено, что увеличение количества введенного аммиака с 3 до 8 молей на 1 моль образующейся шпинели приводит к увеличению выхода композиционного материала, затем выход продукта снижается. Минимальным размером кристаллитов (8 нм) обладает образец, полученный при введении 10 молей аммиака на 1 моль шпинели. Максимальное значение размера кристаллитов (13 нм) установлено для образца, полученного при введении 5 молей аммиака (67 % от оптимального). Этот же образец обладает наибольшим количеством примесных фаз. Можно предположить, что недостаточное количество аммиака приводит к неполному осаждению гидроксидов металлов, избыточное его количество – к формированию устойчивых аммиакатных комплексов, что снижает количество шпинели на поверхности органического носителя. На рис. 1 приведена микрофотография образующегося композиционного материала.



**Рис. 1.** Микрофотография композиционного материала биочар / феррит кобальта (II)

При изменении количества введенных прекурсоров размер кристаллитов образующегося феррита кобальта (II) сначала увеличивается, потом на-

чинает уменьшаться. Можно предположить, что увеличение количества лимонной кислоты способствует формированию более совершенной структуры кристаллов шпинели; при достижении 10 молей введенной лимонной кислоты на 1 моль образующейся шпинели органическая кислота выступает дополнительным диспергирующим компонентом, препятствующим агрегации частиц шпинели.

*Исследование выполнено при поддержке проекта Министерства науки и высшего образования РФ по поддержке молодежной лаборатории в рамках межрегионального НОЦ Юга России (FENW-2024-0001).*

### Литература

- [1] Нескоромная Е.А., Бабкин А.В., Захарченко Е.А., Морозов Ю.Г., Кабачков Е.Н., Шульга Ю.М. Композитные аэрогели на основе восстановленного оксида графена, декорированного наночастицами оксидов железа: синтез, физико-химические и сорбционные свойства // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 7. С. 41-49.
- [2] Ермагамбет Б.Т., Казанкапова М.К., Касенов Б.К., Касенова Ж.М., Наурызбаева А.Т., Куанышбеков Е.Е. Физико-химические и электрофизические свойства композитного материала на основе полученного из каменноугольной смолы углеродного нановолокна и наножелеза // Химия твердого топлива. 2022. № 3. С. 19-29.
- [3] Jiang T., Wang B., Gao B., Cheng N., Feng Q., Chen M., Wang S. Degradation of Organic Pollutants from Water by Biochar-Assisted Advanced Oxidation Processes: Mechanisms and Applications // J. Hazard. Mater. 2023. V. 442. P. 130075.

## **АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МИКРОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА АУК ПРИ АДСОРБЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

**Яковлев В.Ю., Школин А.В., Фомкин А.А.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Россия, Москва*

*E-mail: y\_vladislav@mail.ru*

В последнее время явление деформации нанопористых материалов во время адсорбции газа стало предметом активного изучения в различных научных областях [1–3]. В отличие от большинства материалов, которые



только расширяются или набухают при поглощении веществ на поверхности, микропористые вещества, адсорбенты, с порами менее ~2-3 нм демонстрируют необычное поведение: в области низких температур, при увеличении давления газа, они сначала сжимаются, а затем расширяются. С ростом температуры область сжатия постепенно уменьшается и переходит к расширению при заполнении микропор. Такого рода изменения наблюдается во всех микропористых материалах, таких как, например, активные угли, цеолиты, глины и др. Несмотря на то, что экспериментальные данные публикуются в литературе [4-6], теоретические модели, предсказывающие деформацию адсорбентов на основе их адсорбционных свойств, все еще недостаточно разработаны.

В настоящей работе представлены результаты применения теоретического подхода [7] к описанию адсорбционной деформации микропористого углеродного адсорбента АУК со структурно-энергетическими характеристиками по ТОЗМ: удельный объем микропор  $W_0 = 0.51 \text{ см}^3/\text{г}$ , характеристическая энергия адсорбции по бензолу  $E_0 = 29.7 \text{ кДж/моль}$ . В качестве адсорбата использовали диоксид углерода.

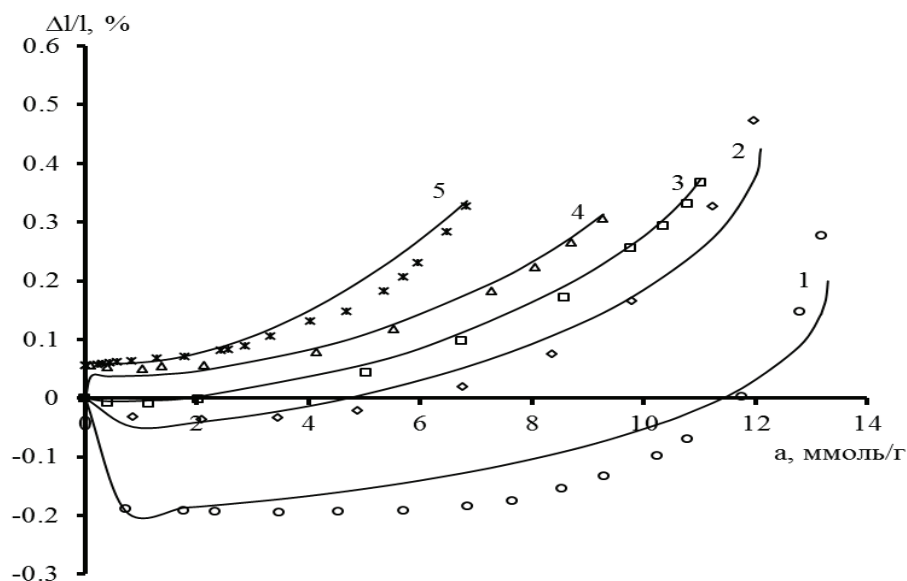
В расчетах принимали следующие допущения: 1) адсорбционную деформацию микропористых углеродных адсорбентов считали изотропной; 2) на линии давления насыщенного пара  $p = p_s$  свойства адсорбата термодинамически эквивалентны свойствам свободной жидкости; 3) адсорбционная деформация адсорбента происходит за счет изменения объема микропор. Уравнение (1) для описания относительной линейной адсорбционной деформации микропористого адсорбента имеет вид:

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{\Delta l_{0,T}}{l} + \left( -\lambda \frac{-A}{\beta E_0} \exp \left( -\left( \frac{-A}{\beta E_0} \right)^2 \right) + \frac{\sqrt{\pi}}{2} (1 - \lambda) \left( 1 - \text{Erf} \left( \frac{-A}{\beta E_0} \right) \right) \right) \frac{\sigma_a^*}{3K}, \quad (1)$$

здесь  $\Delta l_{0,T}/l$  – эмпирическая величина, учитывающая изменение относительной линейной деформации в начальной области заполнений в зависимости от температуры при величине адсорбции, соответствующей заполнению в 1 молекулу в микропоре;  $\lambda$  – коэффициент энергетической восприимчивости;  $A$  – дифференциальная мольная работа адсорбции;  $K = 1/\gamma_a$  – модуль всестороннего сжатия;  $\gamma_a$  – сжимаемость адсорбционной системы;  $\sigma_a^*$  – приведенное адсорбционное напряжение или внутреннее давление адсорбата в микропорах;  $\beta$  – коэффициент аффинности;  $E_0$  – характеристическая энергия адсорбции по бензолу. Результаты расчета представлены на рис. 1.

Адсорбцию в области сверхкритических температур, а также предельные величины адсорбции и стандартное давление, определяли при использовании подхода [8].





**Рис. 1.** Зависимость относительной линейной адсорбционно-стимулированной деформации микропористого углеродного адсорбента АУК от адсорбции диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ) при температурах  $T, \text{K}$ : 1 – 216,6, 2 – 273, 3 – 313, 4 – 353 и 5 – 393  
Символы – экспериментальные данные. Линии – расчет по (1)

Как следует из рис. 1, рассчитанные по (1) зависимости адсорбционной деформации микропористого углеродного адсорбента АУК от адсорбции  $\text{CO}_2$  в хорошем приближении описывают полученные экспериментальные данные.

На основе полученных данных можно сделать вывод о возможности описания адсорбционной деформации адсорбента АУК при адсорбции  $\text{CO}_2$  на основе структурно-энергетических характеристик адсорбента, определенных по ТОЗМ и минимальной экспериментальной информации.

*Исследование выполнено в рамках государственного задания Минобрнауки РФ № 125012200583–5 «Физико-химия межфазных границ».*

## Литература

- [1] Agrawal M. et al. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2018. – Т. 122. – №. 1. – С. 386–397.
- [2] Allen A. J. et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Т. 647. – С. 24–34.
- [3] Horcajada P. et al. // Journal of the American Chemical Society. – 2008. – Т. 130. – №. 21. – С. 6774–6780.
- [4] Яковлев В. Ю., Фомкин А.А, Твардовский А.В., Сеницын В.А. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2005. №. 6. С. 1331–1335.

- [5] *Tvardovskiy A.V.* Sorbent deformation. // Elsevier, 2006. Т. 13.
- [6] *Balzer C., Braxmeier S., Neimark A., Reichenauer G.* // Langmuir. 2015. Т. 31. №.45. С. 12512–12519.
- [7] *Neimark A. V., Grenev I.* // The Journal of Physical Chemistry C. 2019. Т. 124. №.1. С. 749–755.
- [8] *Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е.* // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т.35. № 13 (248), С. 104–105.

## **ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ АДСОРБЦИИ КАТИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА МЕХАНОАКТИВИРОВАННОМ МОНТМОРИЛЛОНИТЕ**

**Яшин Д.В., Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Гордина Н.Е.**

*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Россия, Иваново, E-mail dimjakiki@mail.ru*

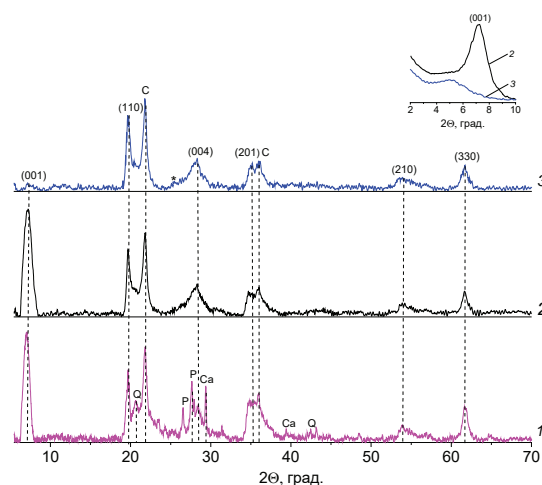
Сточные воды предприятий, содержащие синтетические красители, представляют собой серьезную экологическую проблему [1]. Адсорбция признана одним из наиболее эффективных процессов для удаления красителей из сточных вод с точки зрения простоты реализации, низкой стоимости и высокой способности адсорбентов к регенерации. Для удаления красителей из сточных вод разработан ряд недорогих адсорбентов на основе природных глин группы смектитов, в частности, монтмориллонита (ММ). Такие адсорбенты имеют ряд преимуществ перед другими традиционными адсорбентами с точки зрения сорбционной емкости и эффективности удаления катионных красителей из сточных вод.

В литературе адсорбционную способность ММ увеличивают в основном за счет использования термической и химической активации. Возможности же механоактивации ММ в повышении эффективности удаления катионных красителей до настоящего времени не были исследованы.

Цель работы – изучение физико-химических свойств адсорбента до и после кратковременной механической обработки в планетарной мельнице; оценка эффективности адсорбции красителей родамина Б (RhB) и метиленового голубого (МВ) на природном ММ и его механоактивированной форме (МАММ).

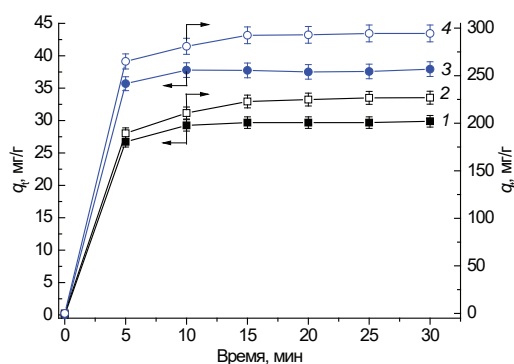
Механическая модификация ММ проведена в планетарной мельнице АГО-2С с использованием циркониевых мелющих тел (соотношение массы ММ и мелющих тел 7.5:1) при скорости ротора 1500 об/мин в течение 3 мин.

Проведено сравнение физико-химических свойств адсорбентов методами рентгеновской дифракции, ЯМР МУВ на ядрах  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$  и  $^{23}\text{Na}$ , СЭМ, ИК-спектроскопии, ТГ-ДСК термического анализа, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, динамического светорассеяния. Установлено, что кратковременная интенсивная механическая обработка ММ не приводит к разрушению его каркаса и сохраняет высокую степень кристалличности алюмосиликатных слоев (рис. 1–3).



**Рис. 1.** Дифрактограммы исходного бентонита (1), выделенного седиментацией ММ (2) и МАММ (3)

Обозначения: С – кристобалит, Са – кальцит, Q – кварц, P – плагиоклаз, \* – арагонит. На вставке приведены малоугловые дифрактограммы для ММ и МАММ



**Рис. 2.** Кинетические кривые адсорбции RhB: 1 – ММ, 3 – МАММ; МВ: 2 – ММ, 4 – МАММ

В случае МАММ отмечено увеличение межслоевого расстояния  $d_{001}$  по сравнению с исходным ММ (1.56 и 1.26 нм, соответственно), что отражает явление деламинации алюмосиликатных слоев. Обнаружено существенное уменьшение размеров частиц ММ после механической обработки и появление большого количества микроагрегатов наночастиц с округлыми краями. Кроме того, для МАММ установлено частичное дегидроксिलирование алюмосиликатных слоев и незначительное смещение  $\zeta$ -потенциала в область менее отрицательных значений (табл. 1).

**Таблица 1.** Текстульные характеристики и  $\zeta$ -потенциал ММ и МАММ

Образец	$S_{\text{БЕТ}}$ (м <sup>2</sup> /г)	$\Sigma V_{\text{поре}}$ (см <sup>3</sup> /г)	$D_{\text{ав}}$ (нм)	$\zeta$ -потенциал (мВ)
ММ	96.0	0.170	7.00	-29.0
МАММ	118.0	0.180	6.20	-24.8

Эффективность адсорбции существенно возрастает для обоих красителей в случае МАММ по сравнению с ММ: на 26.9 % для RhB и на 29.8 % для MB (рис. 2). Исключая фактор электрокинетического потенциала, улучшение адсорбционных свойств МАММ по отношению к катионным красителям происходит благодаря изменению структурных и текстульных характеристик при механоактивации (табл.1), приводящему к деламинированию алюмосиликатных слоев, улучшению порометрических параметров, уменьшению размера глинистых частиц в водной дисперсии до 0.1 мкм при их монофракционном составе.

*Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (FZZW-2024-0004)*

## Литература

- [1] Chien J.R.C., Ganesan J.J. // Dye Chemistry-Exploring Colour From Nature to Lab. – IntechOpen, 2024.

## **ЭНЕРГИЯ АДсорбЦИИ И МЕХАНИЗМЫ РАЗЛОЖЕНИЯ АММИАКА НА НАНОЧАСТИЦАХ БОРИДА ВОЛЬФРАМА (W-B)**

**Йосимовска А.В.<sup>1</sup>, Луканов М.М.<sup>1</sup>, Новиков А.С.<sup>2</sup>, Квашнин А.Г.<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup>Сколковский институт науки и технологий, Россия, Москва,*

*E-mail: anastasiia.isoimovska@skoltech.ru*

*<sup>2</sup>Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики*

Бориды переходных металлов представляют значительный интерес в контексте разработки альтернативных каталитических материалов для реакций, связанных с водородной энергетикой. В настоящей работе выполнено квантово-химическое исследование процесса разложения аммиака на наночастицах бориды вольфрама (W–B), рассматриваемого в качестве потенциального катализатора.

Генерация наночастиц с различным стехиометрическим составом осуществлялась с применением эволюционного алгоритма глобальной оптимизации (USPEX [2]). Для выбранных структур была реализована автоматизированная генерация конфигураций адсорбции молекулы NH<sub>3</sub> с учётом симметрии и расположения поверхностных атомов. Геометрическая оптимизация и анализ возможных мультиплетных состояний проводились с использованием программного пакета ORCA [1].

Переходные состояния реакций адсорбции и диссоциации аммиака определялись методами теории функционала плотности (DFT). Электронные характеристики взаимодействий анализировались на основе топологического анализа электронной плотности в рамках теории «Атомы в молекулах» (AIM). Установлена взаимосвязь между параметрами электронной плотности в критических точках связей и величинами энергетических барьеров, что позволило количественно оценить степень ковалентности взаимодействий и их вклад в каталитическую активность.

Особое внимание уделено влиянию спиновых состояний на электронную структуру и устойчивость кластеров. Для всех систем выполнен расчёт альтернативных мультиплетностей, выявлены наиболее стабильные состояния и уточнена симметрия наночастиц.

## Литература

- [1] Neese F. The ORCA program system //Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. – 2012. – Т. 2. – №. 1. – С. 73–78.
- [2] Glass C.W., Oganov A.R., Hansen N. USPEX–Evolutionary crystal structure prediction // Computer physics communications. – 2006. – Т. 175. – №. 11-12. – С. 713–720.

# ПЛАТИНО-ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ ОКСИДОВ КРЕМНИЯ СЕМЕЙСТВА M41S ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ БИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Юркин Е.П., Абрамов Е.С., Засыпалов Г.О., Климовский В.А., Глотов А.П.**

*РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Россия, Москва*

*E-mail: evgeniy-yurkin@mail.ru*

Моторные топлива, реализуемые на территории РФ, должны соответствовать требованиям Технического регламента таможенного союза ТР ТС 013/2011. Данный документ регламентирует содержание полициклических ароматических соединений (ПАУ) в дизельном топливе, не более 8 %масс. ПАУ являются токсичными и канцерогенными соединениями, оказывающими вредное воздействие на здоровье человека и окружающую среду. Следует отметить, что ПАУ негативно влияют на эксплуатационные свойства ДТ и базовых масел, например, содержание диароматических соединений ухудшает термоокислительную стабильность и цвет масел. Достижение требуемых показателей качества нефтепродуктов невозможно без каталитических гидропроцессов. Гидрирование ПАУ проводят в целях соответствия регламентированным нормам и улучшения эксплуатационных характеристик ДТ и базовых масел.

Данная работа посвящена исследованию гидрирования нафталина и 1-метилнафталина на биметаллических катализаторах. В настоящей работе были синтезированы платино-палладиевые катализаторы на основе упорядоченных мезопористых материалов семейства M41S: MCM-41, MCM-48 и MCM-50. Преимуществом данных материалов является регулируемый размер пор (2-5 нм), позволяющий избежать диффузионных огра-

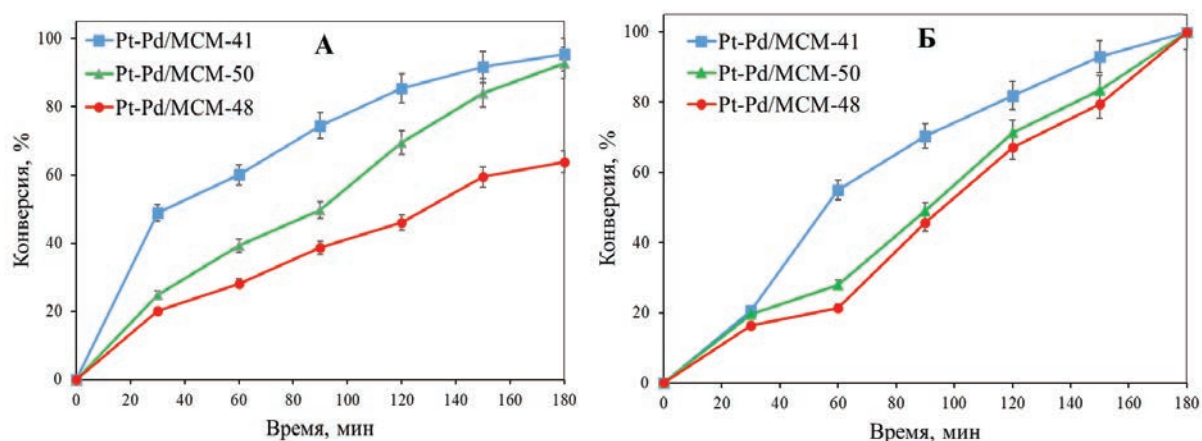


ничений при гидрировании двухъядерных ПАУ и высокая удельная площадь поверхности (до 1400 м<sup>2</sup>) [1].

Носители синтезировали в гидротермальных условиях с использованием цетилтриметиламмония бромида в качестве структурообразующего агента. Активную фазу (Pt и Pd) наносили методом пропитки носителей по влагоемкости раствором, содержащим H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> и PdCl<sub>2</sub>. Теоретическое содержание платины и палладия в катализаторе составляет 0,2 и 0,35 %масс. соответственно. Катализаторы ступенчато сушили при 80 °С – 2 ч, 90 °С – 2 ч, 100 °С – 2 ч, 110 °С – 2 ч, после чего прокаливали при 450 °С в течение 4 ч в токе воздуха (скорость нагрева 2 °С/мин). Активация катализаторов была проведена ступенчатым восстановлением в токе водорода при 140 °С и 300 °С по 3 часа.

Каталитические испытания проводили с использованием модельного сырья (нафталин и 1-метилнафталин), при давлении водорода 5 МПа, мольном соотношении субстрат/Me = 200, температуре 200 °С в течение 180 минут. В качестве растворителя использовали цетан.

Среди катализаторов на основе упорядоченных мезопористых оксидов кремния наибольшей активностью в гидрировании нафталина характеризуется образец Pt-Pd/MCM-41, максимальная конверсия составила 95 %, TOF = 671 ч<sup>-1</sup> (рис. 1-а). Для катализаторов Pt-Pd/MCM-48 и Pt-Pd/MCM-50 конверсия нафталина составила 64 % и 93 % соответственно. Для Pt-Pd/MCM-41 и Pt-Pd/MCM-48 селективность по тетралину составила 100 % (табл. 1). Для Pt-Pd/MCM-50 селективность по тетралину – 86 %, по декалинам – 14 %.



**Рис. 1.** Зависимости конверсии нафталина (а) и 1-метилнафталина (б) на Pt-Pd катализаторах от времени. Условия: P(H<sub>2</sub>) = 5 МПа, мольное соотношение субстрат/Pt-Pd = 200, T = 200 °С

**Табл. 1** – Селективность гидрирования нафталина и 1-метилнафталина по продуктам. Условия:  $P(H_2) = 5$  МПа, мольное соотношение субстрат/Pt-Pd = 200,  $T = 200$  °С

Селективность гидрирования нафталина, %	Pt-Pd/MCM-41	Pt-Pd/MCM-48	Pt-Pd/MCM-50
Тетралин	100	100	86
cis-Декалин	-	-	3
trans-Декалин	-	-	11
Селективность гидрирования 1-метилнафталина, %	Pt-Pd/MCM-41	Pt-Pd/MCM-48	Pt-Pd/MCM-50
cis-syn-1-Метилдекалин	19	26	14
cis-anti-1-Метилдекалин	14	14	12
trans-syn-1-Метилдекалин	16	14	16
trans-anti-1-Метилдекалин	51	46	58

Установлено, что Pt-Pd-катализаторы характеризуются высокой активностью в гидрировании 1-метилнафталина (конверсия 95-100 %, рис. 1-б). Наибольшую активность проявил образец Pt-Pd MCM-41,  $TOF = 283$  ч<sup>-1</sup>. Показано, что катализаторы проявляют высокую селективность по продуктам исчерпывающего гидрирования – 1-метилдекалинам (100 %). Данный факт можно объяснить тем, что 1-метилнафталин гидрируется легче, чем нафталин за счёт метильной группы, которая обладает электрон-донорным эффектом.

*Работа выполнена при поддержке РНФ, грант 24-79-10084.*

## Литература

- [1] *Abdrassilova A. et al.* The notable features of mesoporous aluminosilicates as catalytic supports for hydrodearomatization and hydrodesulfurization of fuels //Microporous and Mesoporous Materials. – 2024. – С. 113457.

## **ЖИДКОФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ НОРБОРНЕНОВОГО РЯДА. СТЕРЕОХИМИЯ, КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ**

**Замалютин В.В., Флид В.Р., Окунева Е.В.**

*МИРЭА – Российский технологический университет, ИТХТ им М.В.  
Ломоносова, Россия, Москва*

*E-mail: zamalyutin@mail.ru, vitaly-flid@yandex.ru*

Селективное гидрирование насыщенных карбоциклических алкенов и диенов с сохранением напряженного углеродного каркаса является важной фундаментальной и прикладной задачей. Знание его закономерностей открывает широкие возможности для последующей модификации структуры таких соединений, качественной и количественной оценки относительной реакционной способности кратных связей. Использование различных синтетических приемов позволяет разрабатывать уникальные стратегии получения карбоциклических структур [1].

Согласно результатам проведенных исследований оптимальным катализатором гидрирования следует признать мезопористый «корочковый» палладиевый катализатор с достаточно низким содержанием активного компонента – 0,25 % масс. Pd/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ПК-25).

Были подобраны оптимальные режимы процесса (25 – 75 °С, атмосферное давление водорода). Было установлено, что норборненовая двойная связь обладает бóльшей реакционной способностью, чем двойные связи другой природы – винильная, этилиденовая, циклопентеновая. Дополнительная энергия напряжения, заключенная в карбоциклической структуре норборненов, позволяет реализовать условия для селективного получения продуктов парциального гидрирования. Были исследованы кинетические закономерности этого процесса для различных соединений норборненового ряда. В отличие от других карбоциклических диенов, жидкофазное гидрирование ВНЕ осложняется стадией количественной изомеризации винильной связи в этилиденовую. Квантово-химическими расчетами показано, что роль водорода сводится к препятствию дезактивации активных центров катализатора образующимися в процессе аллильными интермедиатами. Экспериментально наблюдаемая стереоселективность миграции двойной связи имеет термодинамическую природу, которая определяется разницей в энергиях адсорбированных эндо/экзо-изомеров субстрата и десорбированных E/Z-изомеров этилиденнорборнана [2].

Установлено, что для всех соединений стадия гидрирования норборненовой связи имеет нулевой порядок по субстрату и первый по водороду. Скорость гидрирования норборненовой связи практически одинакова для исследованных объектов и мало зависит от температуры и пространственного строения субстрата. Для изучения температурной зависимости необходим учет разбавления водорода парами растворителя. Эта поправка существенно улучшает описание, особенно в области повышенных температур (свыше 60°C). Гидрирование двойных связей другой природы протекает значительно медленнее и имеет кинетический порядок по субстрату, близкий к первому [3].

Исследовано влияние акцепторного заместителя на реакционную способность норборненовой связи на примере гидрирования эндо/экзо-5-бутилакрил-2-норборнен. Наличие этой группы существенно тормозит гидрирование норборненовой связи по сравнению с незамещенным норборненом. Процесс протекает селективно с сохранением сложноэфирной группы и норборнанового каркаса и имеет нулевой кинетический порядок по субстрату. Эндо-5-бутилакрил-2-норборнен гидрируется несколько быстрее, чем экзо-изомер, очевидно, из-за пространственной близости сложноэфирной группы к активным центрам палладиевого катализатора. Показано, что наличие сложноэфирной группы способствует повышению наблюдаемой энергии активации норборненовой связи в эндо/экзо-5-бутилакрил-2-норборнене (40 кДж/моль) по сравнению с незамещенным норборненом (15 кДж/моль). Это может быть связано с более затрудненной десорбцией продукта за счет дополнительного связывания эфирной группы с поверхностью катализатора.

Экспериментально был установлен характер координации для норборненовых соединений на поверхности палладиевого катализатора. Была доказана экзо-координация (2,3-координация) норборненовой связи и поливариантность (экзо/эндо-координация) норборнадиена на палладиевом катализаторе по положениям 2,3 и 2,6. Квантово-химические расчеты полностью подтвердили эти экспериментальные наблюдения. Для молекулы норборнадиена наиболее предпочтительна адсорбция по типу эндо-tetra-σ, а для молекулы норборнена – по типу экзо-di-σ. Разность в энергиях адсорбции молекул норборнадиена и норборнена достигает 21 ккал/моль и обеспечивает протекание парциального гидрирования норборнадиена [4].

*Работа выполнена при поддержке РНФ в рамках проекта №23-73-00123*

## Литература

- [1] Флид В.Р., Грингольц М.Л., Шамсиев Р.С., Финкельштейн Е.Ш. // Успехи химии. 2018. Т. 87. С. 1169-1205.
- [2] Шамсиев Р.С., Флид В.Р. // Кинетика и катализ. 2024. Т. 65, № 3. С. 317-326.
- [3] Замалютин В.В., Окунева Е.В., Москвичев С.С., Флид В.Р. // Катализ в промышленности (обзор). 2024. Т. 24. С. 35-59.
- [4] Shamsiev R.S. // Journal of Molecular Modeling. 2023 V.29. №342.

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АДСОРБЦИИ ЛЕГКИХ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА НА ПОРИСТОМ ПОЛИМЕРНОМ АДСОРБЕНТЕ

**Зарубин Д.М., Абарбанель Н.В., Марков А.Н., Петухов А.Н.**

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Россия, Нижний Новгород*

*E-mail: dimazarubin493@gmail.com*

Использование основных компонентов природного газа в качестве сырьевой базы требует эффективных процессов их разделения и очистки. Адсорбционная технология очистки является экономически более выгодной альтернативой традиционной энергоемкой технологии криогенной дистилляции. Выбор адсорбента с определенной комбинацией свойств под конкретные задачи определяет общую эффективность разделения. Перспективность использования предлагаемого сополимера 4-винилбензилхлорида и дивинилбензола определяется возможностью управления его структурными параметрами, а также наличием реакционноспособной хлорметильной группы, которая позволяет проводить химические модификации для использования его в задачах улавливания кислых газов.

В рамках настоящей работы с помощью суспензионной радикальной полимеризации были получены микросферы сополимера 4-винилбензилхлорида и дивинилбензола (80:20 об.%) с использованием толуола и гексана в качестве порогенов (50:50 об.%). Синтезированные адсорбенты были охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, XRD. Из изотерм абсорбции/десорбции азота, снятым на приборе Autosorb IQ (Quantachrome Instruments, USA), получены его структурные параметры:

методом BET рассчитана удельная поверхность ( $34.9 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и методом ВЖН – средний диаметр ( $7.87 \text{ нм}$ ) и общий объем ( $0.366 \text{ см}^3/\text{г}$ ) пор. Термодинамические параметры сорбции метана, этана и углекислого газа на полимерных микросферах были рассчитаны из изотерм адсорбции соответствующих газов в температурном интервале от  $30$  до  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , полученных также на приборе Autosorb IQ. Анализ полученных параметров указывает на перспективность дальнейшего изучения пористого сополимера 4-винилбензилхлорида и дивинилбензола в задачах очистки метана и применения в газовой хроматографии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта № FSWR-2025-0005.*

## **АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МИКРОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА ФАС-3 ПРИ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ТЕТРАХЛОРМЕТАНА, БЕНЗОЛА И ГЕКСАНА**

**Зайцев Д.С.<sup>1</sup>, Твардовский А.В.<sup>1</sup>, Фомкин А.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»,  
наб. Афанасия Никитина, 22, г. Тверь, Российская Федерация, 170026  
E-mail: [tvardovskiy@tstu.tver.ru](mailto:tvardovskiy@tstu.tver.ru)\*, [zaytsev.d.s@mail.ru](mailto:zaytsev.d.s@mail.ru)

<sup>2</sup>ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН», Ленинский просп., 31, корп.4, Москва, Российская Федерация, 119071  
E-mail: [fomkinaa@mail.ru](mailto:fomkinaa@mail.ru)

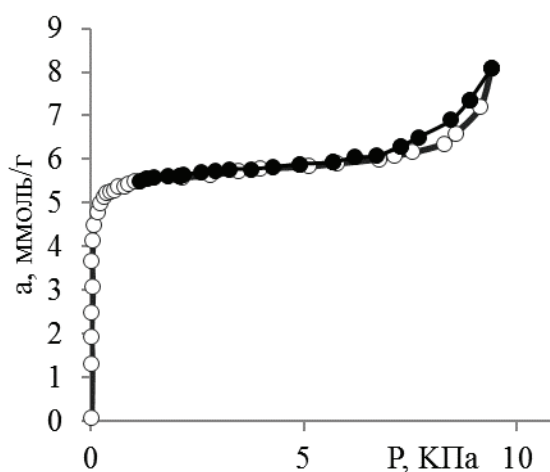
На рисунках 1, 2, 3, 4 представлены изотермы адсорбции паров бензола на адсорбенте ФАС-3 и зависимости относительной линейной деформации этого адсорбента ( $\Delta l/l$ ) при адсорбции тетрахлорметана, бензола и гексана из потока газа-носителя азота от времени  $t$  для различных количеств введенного адсорбтива в неравновесных условиях соответственно. В работе использовали установку для исследования адсорбционной деформации твердых адсорбентов, изготовленную в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН. Для измерений применял-



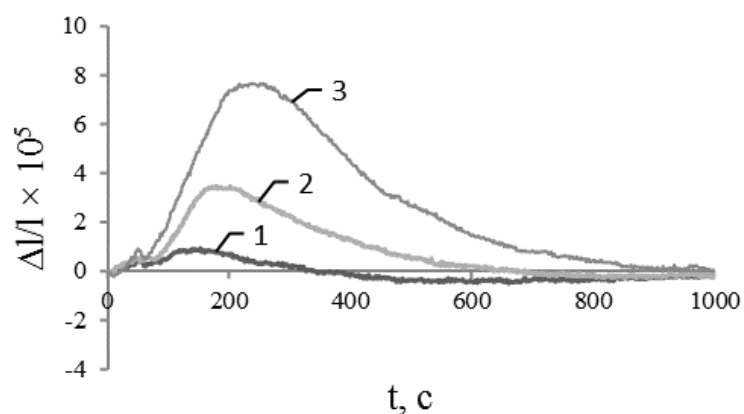
ся проточный дилатометр, позволяющий измерять адсорбционную деформацию адсорбента при пропускании через него порции исследуемого вещества или смеси в потоке газа – носителя [1]. На изотерме адсорбции бензола в области давлений  $p/p_s \geq 0.65$  обнаружена петля адсорбционного гистерезиса «адсорбции-десорбции». В этой области структурные характеристики определяли с использованием уравнения Кельвина. Результаты расчетов представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Структурно-энергетические характеристики пористой структуры микропористого углеродного адсорбента ФАС-3.

Удельный объем микропор; $W_o$ , см <sup>3</sup> /г	0.51
Стандартная характеристическая энергия адсорбции; $E_o$ , кДж/моль	23.9
Эффективная ширина микропор, $X_o$ , нм	1.0
Удельная поверхность по БЭТ; $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	1088
Поверхность мезопор; $S_{ме}$ , м <sup>2</sup> /г;	32.2
Диаметр мезопор; $d_{max}$ , нм	12.8
Суммарный объем пор; $W_s$ , см <sup>3</sup> /г	0.73

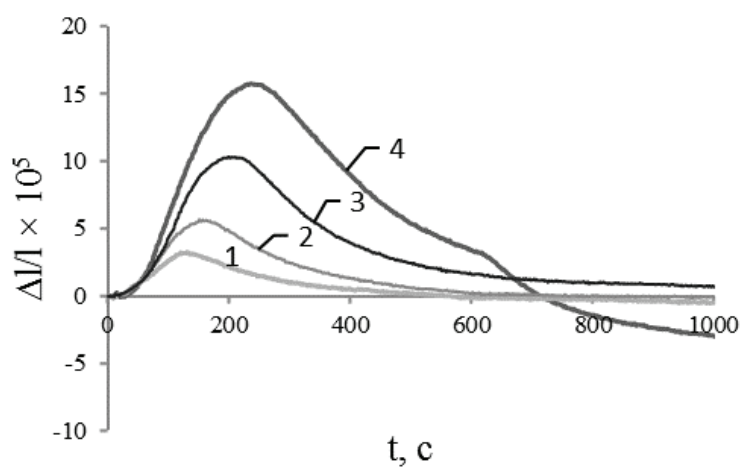


**Рис. 1.** Изотерма адсорбции (светлые маркеры) и десорбции (черные маркеры) паров бензола на микропористом углеродном адсорбенте ФАС-3 при 293 К



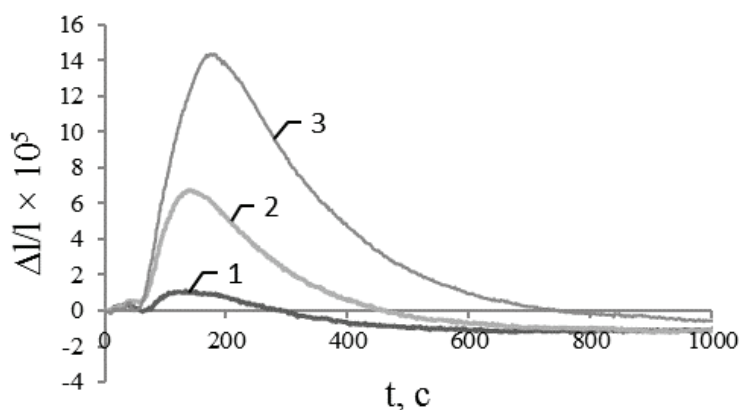
**Рис. 2.** Зависимости относительной линейной деформации  $\Delta l/l$  микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции четыреххлористого углерода из потока от времени  $t$  для различных количеств введенного адсорбтива:

$1 - 0,125$  мл,  $2 - 0,25$  мл,  $3 - 0,75$  мл. Температура эксперимента  $T = 493$  К. Газ-носитель – азот. Скорость потока газа-носителя  $2$  мл/с



**Рис. 3.** Зависимости относительной линейной деформации  $\Delta l/l$  микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции бензола из потока от времени  $t$  для различных количеств введенного адсорбтива:

$1 - 0,075$  мл,  $2 - 0,125$  мл,  $3 - 0,25$  мл,  $4 - 0,5$  мл. Температура эксперимента  $T = 493$  К. Газ-носитель – азот. Скорость потока газа-носителя  $2$  мл/с



**Рис. 4.** Зависимости относительной линейной деформации  $\Delta l/l$  микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции н-гексана из потока от времени  $t$  для различных количеств введенного адсорбтива:

$1 - 0,125$  мл,  $2 - 0,25$  мл,  $3 - 0,75$  мл. Температура эксперимента  $T = 493$  К. Газ-носитель — азот. Скорость потока газа-носителя 2 мл/с

На рисунках 2-4 представлены кривые сорбострикции — изменения относительной линейной адсорбционной деформации углеродного адсорбента ФАС-3 во времени при адсорбции паров тетрахлорметана, бензола и гексана из потока газа-носителя азота при различных вводимых объемах в газ-носитель.

## ВЫВОДЫ

В работе представлен анализ адсорбционной деформации адсорбента ФАС-3 при адсорбции паров тетрахлорметана, бензола и гексана в неравновесных условиях.

Продemonстрировано, что концентрации компонентов смеси коррелируют с величинами максимальных деформаций. Площадь под графиком сорбострикции зависит от количества вводимого вещества в поток газа-носителя. Время выхода графиков сорбострикции на максимум индивидуально для каждого из исследованных веществ, что позволяет использовать эффект сорбострикции для выявления наличия определённых веществ в составе смеси

## Литература

- [1] Зайцев Д.С., Твардовский А.В., Школин А.В., Фомкин А.А. Сорбострикция микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции паров органических веществ из потока газа-носителя азота. Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2017. Т. 60. № 4. С. 54-59.

## АКТИВНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{GdCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ В ПРОЦЕССЕ УГЛЕКИСЛОТОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

**Зенкова А.А., Волик Н.И., Садоян Д.Г., Крючкова Т.А., Шешко Т.Ф.,  
Чередниченко А.Г.**

*Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы,  
факультет физико-математических и естественных наук, Россия,  
Москва, E-mail: 1032216584@pfur.ru*

Конверсия метана является важнейшим, перспективным и наиболее используемым процессом химической переработки биогаза, использование которой может способствовать сокращению выбросов углекислого газа и его аналогов в процессе производства. Так, к примеру углекислотная конверсия метана (УКМ) преобразует  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  в синтез-газ, который является важным промежуточным химическим ресурсом для синтеза ценных реагентов [1]. Процесс протекает в условиях высоких температур (выше 800 К), что влияет на интенсивное спекания металлических катализаторов и образования более крупных кластеров, что, в свою очередь, сопровождается значительным уменьшением активной каталитической поверхности. Одновременно с этим, при высоких температурах происходит разложение метана ( $\text{CH}_4$ ), что способствует осаждению углерода. Это может привести к дезактивации катализаторов [2]. Поэтому ключевой задачей для обеспечения процесса УКМ является разработка эффективных и стабильных катализаторов. И одним из направлений является разработка каталитических систем со структурой перовскита, обладающих высокой производительностью и каталитической активностью, термической и химической стабильностью.

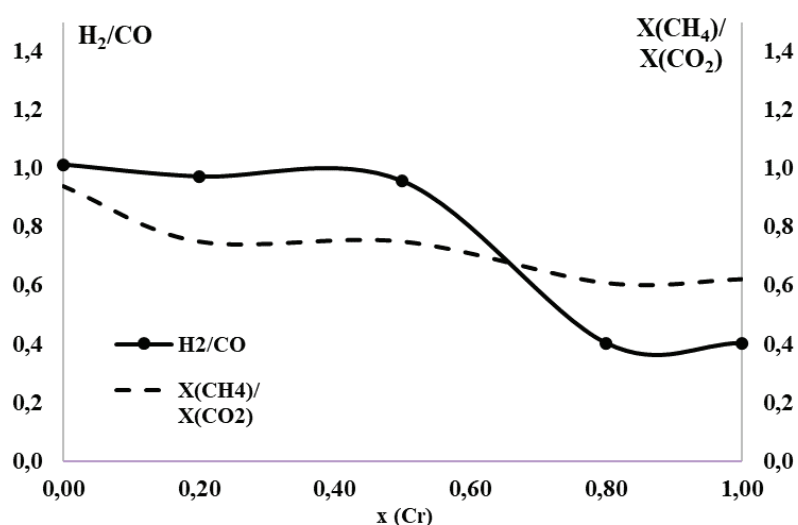
В настоящей работе изучена каталитическая активность твердых растворов  $\text{GdCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  в процессе получения синтеза-газа углекислотной конверсией метана. Образцы были синтезированы золь-гель технологией с использованием цитрат-нитратной методики. Подтверждение структуры осуществлялось методами рентгенофазового анализа (РФА) и инфракрасной спектроскопии (ИК). Установлено, что синтезированные сложные оксиды кристаллизуются в перовскитную фазу с орторомбической структурой (пространственная группа  $\text{Pbnm}$ ). Были определены размеры кристаллитов, величина которых варьировалась в диапазоне 45-55 нм. Установлена тенденция к уменьшению размера частиц при переходе от кобальта к хрому. Оценка числа кислородных вакансий путем йодометрического титрования показала наличие корреляции между долей хрома в решетке и несте-

хиометрией образца: внедрение Cr в кристаллическую структуру привело к уменьшению количества кислородных вакансий, что связано большей электроотрицательностью кобальта в сравнении с хромом. Таким образом кобальт является акцептором электронов, влияя на формирование дополнительных кислородных вакансий.

Каталитические свойства образцов  $\text{GdCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  были изучены в реакции углекислотной конверсии метана в проточной установке в интервале температур 873 – 1223 К, со скоростью подачи реакционной смеси 1.0 л/ч и соотношении газов  $\text{CO}_2:\text{CH}_4 = 1:1$  с хроматографическим определением состава реакционной смеси. Введение хрома в В-положение анионной подрешетки перовскита приводит к уменьшению каталитических характеристик: при  $T = 1223$  К конверсии метана и углекислого газа на  $\text{GdCo}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$  достигли 90 %, что в 1,5 раза превысило значения, полученные на «чистом» хромите. В отношении выходов водорода и монооксида углерода наблюдается аналогичная тенденция. Показано, что внедрение хрома в анионную подрешетку перовскита приводит к снижению зауглероживания поверхности в процессе каталитических превращений. Образование на хромосодержащих образцах большего количества углеводородов говорит о том, что хемосорбция метана преимущественно протекает по следующему маршруту:



Выявлено, что введение хрома в структуру привело к снижению соотношения синтез-газа, а также соотношению конверсии метана и диоксида углерода (рисунок 1). Этот факт дает право предположить более интенсивное протекание побочной реакции – обратной паровой конверсии монооксида углерода.



**Рис. 1.** Соотношение синтез-газа и конверсий реактантов для сложных оксидов  $\text{GdCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,2; 0,5; 0,8$  и  $1$ )

## Литература

- [1] Zizhen Niu, Peiwei Han, Yilin Du. Ni-La confined in  $\text{TiO}_2$  nanotubes with efficient activity and stability for dry methane reforming // Renewable Energy. 2025. Volume 248
- [2] Osarieme Uyi Osazuwa, Dai-Viet N. Vo, Kim Hoong Ng. Hydrogen energy from biogas ( $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$ ) via dry reforming of methane: A review on confined Ni-catalysts // Process Safety and Environmental Protection. 2025. Volume 198

# ГЕТЕРОСТРУКТУРНЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{O}_3$ ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

**Зирина Н.Д., Белоусов А.С., Сулейманов Е.В., Пархачева А.А.**

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

*E-mail: nady.zirina@mail.ru*

Технологический прогресс XX–XXI вв. выявил серьезные проблемы, такие как истощение невозобновляемых источников энергии и экологические угрозы. Для их решения необходимо развивать возобновляемые источники энергии, безотходные технологии и экологические виды топлива. Одним из перспективных направлений является создание высокоактивных гетерогенных фотокатализаторов для очистки воды и воздуха, синтеза водорода и окисления органических соединений. Ключевым аспектом является их способность эффективно поглощать солнечное излучение, особенно в видимом диапазоне.

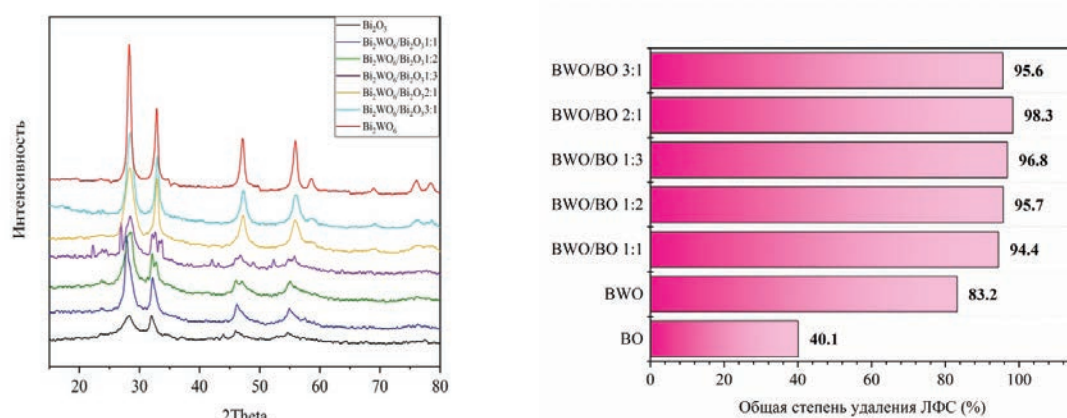
Вольфрамат висмута  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  со структурой перовскита, обладая простотой получения и возможностью регулирования свойств, является одним из наиболее изучаемых фотокатализаторов. Однако его немодифицированная форма характеризуется относительно низкой активностью и стабильностью. Одним из наиболее часто встречаемых и исследуемых способов пространственного разделения электронов и дырок является создание композитов полупроводник1/полупроводник2, что значительно повышает квантовую эффективность фотокаталитических процессов. Основная стратегия создания активных фотокатализаторов включает использование гетеропереходов I–III типов, а также гетероструктур, где реализуются Z- или S-схема переноса зарядов.



В данной работе в качестве объектов исследования были выбраны вольфрамат висмута  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , имеющий структуру перовскита, оксид висмута (III)  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , а также гетероструктуры на их основе  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Фотокатализаторы синтезировались гидротермальным методом. Структура соединений была подтверждена с помощью рентгенофазового анализа, который показал формирование необходимых фаз (рисунок 1а).

Синтезированный образец был исследован в фотокаталитическом разложении левофлоксацина (ЛФС) в водном растворе. Эксперименты проводили при следующих условиях: начальная концентрация ЛФС –  $20 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ , концентрация фотокатализатора –  $1.0 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ , продолжительность процесса – 6 ч, источник видимого света – светодиодная лампа мощностью 30 Вт.

Можно отметить, что по сравнению с исходными соединениями  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , гетеропереходы обладают повышенной фотокаталитической активностью, которая достигает 94–98 % (рисунок 1б). Наилучшая степень превращения была обнаружена при использовании гетероперехода  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{O}_3$  с массовым соотношением компонентов 2:1.



**Рис. 1.** (а) Рентгенограммы соединений и (б) их фотокаталитическая активность в разложении левофлоксацина

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSWR-2023-0024).*

## **КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТОГО СИЛИКАГЕЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДОМ ЦЕРИЯ**

**Зотова И.С., Токранова Е.О., Токранов А.А.**

*Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия, E-mail: fileona@mail.ru*

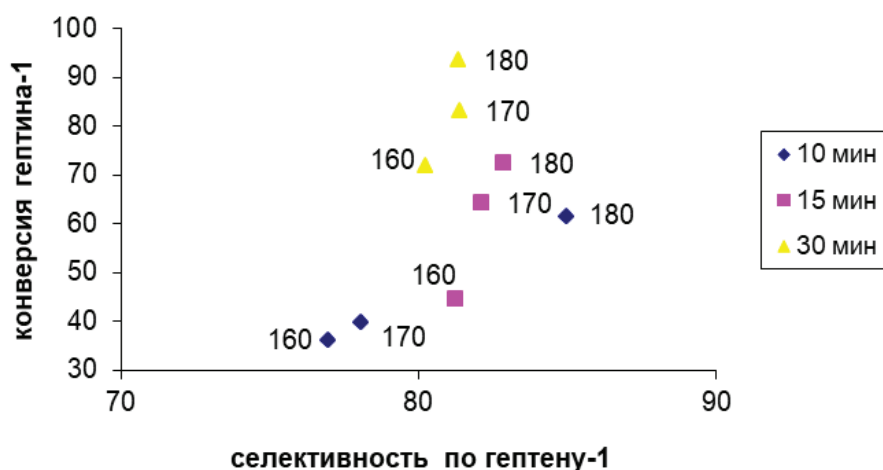
Мезопористые силикагели представляют собой перспективные материалы для гетерогенного катализа благодаря своим уникальным характеристикам, включая высокую удельную поверхность, настраиваемый размер пор и химическую инертность матриц. Использование мезопористых силикагелей в качестве носителей для каталитически активных фаз, таких как оксид церия ( $\text{CeO}_2$ ), позволяет достичь высокой дисперсности активного компонента, что, в свою очередь, увеличивает концентрацию активных центров и оптимизирует доступ реагентов к ним. Преимущество мезопористой структуры заключается в снижении диффузионных ограничений, что способствует эффективному массопереносу реагентов к поверхности катализатора и быстрому отводу продуктов реакции, обеспечивая тем самым улучшенные каталитические характеристики в сравнении с традиционными каталитическими системами.

В настоящее время наноразмерный оксид церия ( $\text{CeO}_2$ ) привлекает все большее внимание исследователей, благодаря его многообещающим перспективам применения в различных областях, включая гетерогенный катализ, создание эффективных топливных элементов нового поколения, разработку оптических приборов, конструирование кислородных сенсоров высокой чувствительности и использование в качестве высокоэффективного полирующего материала [1-3].

Целью работы являлись синтез катализатора на основе мезопористого силикагеля, модифицированного оксидом церия, и изучение его каталитических свойств в реакции гидрирования смеси гептин-1/гексин-1.

Мезопористый силикагель, модифицированный оксидом церия, был получен темплатным методом. В качестве темплата использовали ЦТАБ, источником оксида кремния являлся ТЭОС, прекурсором для получения оксида церия служил сульфат церия (IV).

Для изучения селективности полученного катализатора в реакции гидрирования непредельных углеводородов была создана искусственная смесь с 30 % концентрацией гептина-1 в гептене-1. Реакцию проводили в течение 10, 15 и 30 минут в интервале температур 150–180 °С.



**Рис. 1.** Значение селективности по гептену-1 и конверсии гептина-1 при различных температурах на  $\text{CeO}_2/\text{MC}$

Установлено, что  $\text{CeO}_2/\text{MC}$  является эффективным и селективным катализатором реакции гидрирования смеси: через 30 минут от начала реакции конверсия гептина-1 достигает максимума, а селективность по гептену-1 составляет 80 % (рис.1), при этом доля гептана среди продуктов реакции гидрирования составляет 16 %. Показано, что при увеличении температуры от 150 до 180 °C селективность по алкену возрастает.

### Литература

- [1] Tamura, M., Sawabe, K., Tomishige, K., Satsuma, A., Shimizu, K.I. // ACS Catalysis. 2015. Т. 5. №. 1. С. 20–26.
- [2] Wen, Y., Huang, Q., Zhang, Z., Huang, W. // Chinese Journal of Chemistry. 2022. Т. 40. №. 15. С. 1856–1866.
- [3] Gao, Y., Wang, W., Chang, S., Huang, W. // ChemCatChem. 2013. Т. 5. №. 12. С. 3610–3620.

## **АДСОРБЦИЯ ФТОРИД-ИОНА НА КРЕМНИЙОКСИУГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ТИТАНА**

**Гришин И.С.<sup>1</sup>, Смирнов Н.Н.<sup>1</sup>, Яшкова Д.Н.<sup>2</sup>**

*<sup>1</sup>ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, г. Иваново. E-mail: grish.in.03.97@gmail.com*

*<sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Россия, г. Иваново*

В настоящее время широко обсуждается проблема возрастания количества фтора, участвующего в природном круговороте. За последние десятилетия уровень фоновой концентрации фтора в окружающей среде вырос в 2-3 раза, что вызывает серьезное беспокойство среди ученых. Причиной этого является сильнейшее антропогенное воздействие: современной промышленностью ежегодно сбрасываются в естественный обмен фтором миллионы тонн фтористых соединений, являющиеся большей частью отходами производства, либо побочными продуктами. Значительный вклад в аккумуляцию фтора вносят заводы по производству минеральных удобрений, которые используют фосфатное сырье, содержащее до 3 мас. % соединений фтора в пересчете на F [1]. Потребление воды с избыточным содержанием фтора (более 1,5 мг/л) пагубно влияет на здоровье человека, вызывая остеопороз, флюороз костей, и даже онкологические заболевания [2]. В связи с этим ограничение содержания фторид-ионов в технологических жидкостях, а также питьевой воде, является актуальной задачей.

Для очистки водных растворов от фторид-иона используют ионный обмен, мембраны, химическое осаждение и адсорбцию [3]. Особый интерес вызывает последний метод ввиду относительной простоты, дешевизны и высокой эффективности. Для адсорбции фторид-иона подходят активированный уголь, цеолиты, пористые оксидные системы (например,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ ) [4]. Высокие показатели адсорбционной емкости по отношению к  $\text{F}^-$  достигаются за счет развитой пористой структуры и высокой концентрацией поверхностных функциональных групп, выступающих в роли активных центров адсорбции. Для создания необходимого функционального покрова традиционные адсорбенты зачастую подвергают модифицированию, которое заключается в закреплении на поверхности определенных соединений, например  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  и т.д. [5].

Новым классом адсорбентов для поглощения фторид-ионов могут стать кремнийоксиуглеродные композиты (SiOC). Эти материалы образованы

внедрением углерода в сетевую структуру силикатов. При этом часть углерода образует с кремнием и кислородом трехмерные ковалентные структуры с общей формулой  $\text{SiO}_x\text{C}_{4-x}$ , которые называют оксикарбидами кремния. Другая часть углерода не связана химически и распределена в матрице  $\text{SiOC}$  [6]. Ранее нами установлена возможность закрепления частиц  $\text{TiO}_2$  на поверхности кремнийоксиуглеродного композита на основе активированного угля и белой сажи, в связи с чем данный материал хорошо подходит на роль адсорбента фторид-ионов из водных растворов [7].

Таким образом, целью данной работы являлось изучение процесса адсорбции фторид-ионов из водных растворов на кремнийоксиуглеродных композитах, модифицированных оксидом титана.

Адсорбенты получены в два этапа: сначала проводили осаждение частиц  $\text{TiO}_2$  на поверхности активированного угля, затем осуществляли совместную механическую обработку данного материала с белой сажей в ролико-кольцевой вибромельнице. Образцы были проанализированы с использованием различных экспериментальных методов, среди которых ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция/десорбция азота, потенциометрическое титрование. Адсорбционную емкость оценивали посредством выдерживания определенной дозы образцов в рабочем растворе  $\text{NaF}$ , после чего остаточное содержание фторид-ионов определяли с помощью фтор-селективного электрода.

Исследования показали, что полученные материалы обладают достаточно развитой пористой структурой с преобладанием мезопор. За счет медленного осаждения удалось добиться равномерного покрытия поверхности частицами  $\text{TiO}_2$ . Это обеспечило поверхность материала дополнительными группами  $-\text{OH}$ , что подтвердили как данные ИК-спектроскопии, так и результаты потенциометрического титрования. Эти группы, по всей видимости, обладают значением  $\text{pK}_a$  в области 3-5, что привело к незначительному снижению значения  $\text{pH}$  в точке нулевого заряда, по сравнению с немодифицированными композитами. Тем не менее, величина  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  осталась достаточно высокой (8.5-9.5). Адсорбционные эксперименты показали, что кремнийоксиуглеродные композиты, модифицированные оксидом титана, более эффективно поглощают фторид-ионы за счет взаимодействия дополнительных гидроксильных фрагментов с фторид-ионами на уровне электростатических сил.

*Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.*

## Литература

- [1] He B., Zhu Y., Zu Y., Nie Y., Mei Y. // Separation and Purification Technology. 2023. Vol. 320. P. 124219.
- [2] Ergović Ravančić M., Habuda-Stanić M. // Water. 2024. Vol. 16. №23. P. 3439.
- [3] Kuan W.-F., Chang F.-Y., Chang J.-J., Kuo H.-C., Hsieh C.-H., Su J. F., Chen C.-L. // Journal of Cleaner Production. 2023. Vol. 401. P. 136784.
- [4] Gai W.-Z., Deng Z.-Y. // Environmental Science: Water Research & Technology. 2021. Vol. 7. P. 1362-1386.
- [5] Ono R., Shimoda S., Fukuoka A., Takada T. // Chemical Engineering Journal Advances. 2023. Vol. 15. P. 100512.
- [6] Stabler C., Ionescu E., Graczyk-Zajac M., Gonzalo-Juan I., Riedel R. // Journal of the American Ceramic Society. 2018. Vol. 101. P. 4817-4856.
- [7] Grishin I.S., Smirnov N.N., Iashkova D.N. // Glass and Ceramics. 2025. Vol. 81. P. 482-486.

# ПЕРСПЕКТИВЫ ВНЕДРЕНИЯ ОТЕЧЕСТВЕННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МИКРО-, МЕЗО- МАКРОПОРИСТОГО ЦЕОЛИТА МСМ-22 В ПРОЦЕСС АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ПРОПИЛЕНОМ

**Жирнова Е.Д.<sup>1</sup>, Осипенко Е.В.<sup>1</sup>, Травкина О.С.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
Россия, г. Уфа. E-mail: zed61198@gmail.com.

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ин-  
ститут нефтехимии и катализа Российской академии наук, Россия,  
г. Уфа.

Кумол является ключевым промежуточным продуктом для получения фенола и ацетона, которые востребованы в химической промышленности для синтеза фенолоформальдегидных смол, бисфенола А и капролактама [1]. Традиционно кумол получают в каталитическом процессе жидкофазного алкилирования бензола пропиленом.

Дальнейшее развитие технологий производства кумола связано с интеграцией отечественной каталитической системы в существующие производственные цепочки, что позволит повысить экономическую эффективность и снизить экологическую нагрузку. Внедрение таких решений открывает



вает новые возможности для отечественной промышленности, обеспечивая конкурентоспособность на мировом рынке. Ведущие зарубежные технологии основываются, на применении в качестве основных компонентов перспективных каталитических систем для данного процесса цеолитов структурных типов BEA и MWW, производство которых в Российской Федерации не налажено. В связи с вышеизложенным, целью данной работы является поиск новых цеолитсодержащих каталитических систем для модернизации процесса алкилирования бензола пропиленом.

Проводя сравнительный анализ всех доступных отечественных каталитических систем, установлено, что наиболее перспективным для промышленного использования является катализатор на основе гранулированного цеолита MCM-22 (структурный тип MWW) с пористой структурой, состоящей из микро-, мезо-, макропор, разработанный в лаборатории ИНК УФИЦ РАН [2-4].

Для проверки гипотезы о возможности использования цеолита MCM-22 была составлена упрощенная математическая модель установки алкилирования бензола пропиленом в программном комплексе Aspen Hysys (рисунок 1).

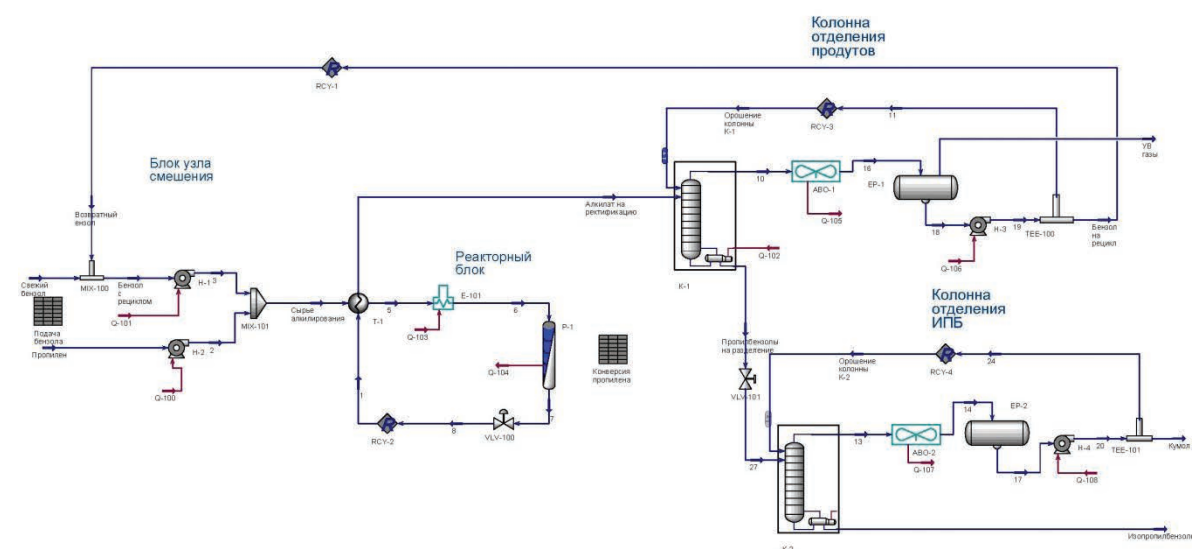


Рис. 1. Модель установки алкилирования бензола пропиленом в Aspen Hysys

Для анализа протекания реакций использовался реактор проточного типа, объемная скорость подачи сырья была выбрана равной  $7 \text{ ч}^{-1}$ , температура проведения процесса составила  $175^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$ ,  $225^\circ\text{C}$ , давление 30 бар. В качестве катализатора сравнения использовали каталитическую систему

на основе цеолита Beta. Результаты моделирования процесса алкилирования бензола пропиленом представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Результаты моделирования процесса получения кумола

Катализатор	Селективность по кумолу, масс. %			Выход по кумолу, масс. %		
	175°C	200°C	225°C	175°C	200°C	225°C
Цеолит Beta	81,45	78,25	68,35	48,65	47,62	32,34
Цеолит MCM-22	93,48	92,87	87,35	92,25	92,15	83,94

Согласно результатам математического моделирования применение катализатора на основе цеолита MCM-22 позволяет добиться значительно более высоких значений селективности по кумолу, чем применение катализатора на основе цеолита Beta. При этом повышение температуры процесса не приводит к дезактивации каталитической системы.

Необходимо отметить, что в случае использования каталитической системы на основе цеолита Beta снижение селективности по образованию кумола при увеличении температуры алкилирования связано с преобладанием побочных реакций диспропорционирования, деалкилирования, и изомеризации кумола, а также олигомеризации пропилена.

Проведение математического моделирования процесса алкилирования бензола пропиленом позволило оценить перспективы внедрения различных отечественных каталитических систем. Установлено, катализатор на основе цеолита MCM-22 обеспечивает высокий выход и селективность по кумолу при стабильной работе в широком диапазоне температур. Результаты данной работы могут послужить базой для дальнейших исследований в этом направлении.

## Литература

- [1] Сайт Market Publishers [Электронный ресурс]. Режим доступа: [https://marketpublishers.ru/report/industry/chemicals\\_petrochemicals/cumene\\_world\\_market\\_outlook\\_n\\_forecast.html](https://marketpublishers.ru/report/industry/chemicals_petrochemicals/cumene_world_market_outlook_n_forecast.html) (дата обращения 11.04.2025).
- [2] Травкина О.С., Журнова Е.Д., Кутенов Б.И. Патент RU 2825324 C1, 26.08.2024. Заявка № 2023122445 от 29.08.2023.
- [3] Zhirnova, E.D., Travkina, O.S. // Petroleum Chemistry. 2024. V. 64. № 2. P. 186–192. DOI: 10.1134/S0965544124020129.
- [4] Журнова Е.Д., Травкина О.С., Кутенов Б.И. // Башкирский химический журнал. 2023. Т. 30. № 4. С. 68-72.

## **ПОЛУЧЕНИЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕМПЛАТНОГО СИНТЕЗА И ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ**

**Зульфугарова С.М., Алескерова З.Ф., Азимова Г.Р., Джафарова Е.А.**

*Институт катализа и неорганической химии, Азербайджан, Баку*

*E-mail: zsm07@mail.ru*

Стабильность и устойчивость к спеканию в условиях реакции являются важными требованиями, предъявляемыми к носителям катализаторов. Эти требования особенно актуальны для высокотемпературных реакций. Целью данного исследования являлось получение диоксида кремния с высокой удельной поверхностью, используемого в качестве носителя катализаторов для ряда высокотемпературных реакций, например, окислительной конверсии метана. Для этого были применены темплатный и цитратный золь-гель методы синтеза [1-2]. В качестве темплата были использованы СТАВ (цетилтриметиламмония бромид), ТЕА (триэтаноламин), а также лимонная кислота и карбамид.

Общая методика приготовления носителя  $\text{SiO}_2$  из тетраэтоксисилана (ТЭОС) с применением в качестве темплата цетилтриметиламмония бромистого  $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$  и триэтанолamina  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$  (ТЭА) заключалась в следующем: к раствору ТЭОС добавляли этиловый спирт (или изобутанол) и перемешивали на магнитной мешалке. Отдельно готовили раствор темплата в дист. воде, с добавлением этилового (или бутилового) спирта. Приготовленный раствор темплата помещали в делительную воронку и по каплям добавляли к раствору ТЭОС, продолжая перемешивание, мольное соотношение ТЭОС:темплат=1:1. Затем с помощью аммиака доводили pH раствора до 7-8 и перемешиваем еще 1 час. Полученную смесь высушивали при температуре  $200^\circ\text{C}$  до получения сухого остатка, который затем переносили в муфельную печь. Печь нагревали со скоростью  $2^\circ\text{C}/\text{мин}$  до температуры  $800^\circ\text{C}$  и выдерживали при этой температуре в течение 1, 3, 5, 10 часов, после чего определяли удельную поверхность образца низкотемпературной адсорбцией азота по методу БЭТ на приборе SORBI-MS (Россия).

При использовании лимонной кислоты и карбамида смешивали ТЭОС с их водными растворами и перемешивали на магнитной мешалке без нагрева в течение 1 часа. После этого помещали раствор в сушильный шкаф и выдерживаем при  $200^\circ\text{C}$  до получения сухого остатка. Затем прокаливаем сухой остаток в муфельной печи при  $800^\circ\text{C}$  в течение 1, 3, 5 и 10 ча-

сов и измеряли удельную поверхность (табл.). Нитрат аммония добавляли к раствору лимонной кислоты для большего образования газообразных продуктов при горении ксерогеля, что способствует получению более тонкого порошка диоксида кремния.

Как видно из таблицы, полученные обоими методами образцы диоксида кремния обладают достаточно высоким значением удельной поверхности даже после 10 часов термической обработки при температуре 800 °С. Наибольшим значением удельной поверхности (90 м<sup>2</sup>/г) после 10 часов обработки при 800 °С обладает образец SiO<sub>2</sub>, полученный с использованием триэтанолamina в качестве темплата.

**Таблица 1.** Удельная поверхность полученных образцов SiO<sub>2</sub>

Темплат	Удельная поверхность S, м <sup>2</sup> /г (Т = 800 °С)			
	1 час	3 часа	5 часов	10 часов
1. C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> BrN (STAB)	205	118	55 100	45
2. Триэтаноламин N(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) <sub>3</sub>	137	122	70	90
3. C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> · H <sub>2</sub> O (лимонная кислота)	372	250	80	70
4. C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> · H <sub>2</sub> O + NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	565	230	-	77
5. CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O (карбамид)	147	64		-

Аналогичные опыты были проведены с бентонитом. Известно, что бентонитовые глины представляют собой хорошие сорбенты для различных веществ, таких как ионы тяжелых металлов, органические красители В качестве темплата использовали триэтаноламин и лимонную кислоту, взятых в массовых соотношениях 1:2 по отношению к бентониту. Предварительно бентонит был подвергнут кислотной активации, после чего был тщательно промыт и высушен при 110 °С [3]. Затем обработан соответственно триэтаноламином и лимонной кислотой и прокален при температуре 800 °С в течение 4-х часов. Значения удельной поверхности обработанных триэтаноламином и лимонной кислотой бентонитов составили соответственно 63 и 67,3 м<sup>2</sup>/г. Для сравнения удельная поверхность обработанного кислотой бентонита и прокаленного при 800 °С составила 10,2 м<sup>2</sup>/г.

## Литература

- [1] Алешина Н.А., Парфенюк Е.В. // Перспективные материалы. 2013. № 3. С. 27–34.
- [2] Курдюков Д.А., Еуров Д.А., Стовяга Е.Ю. // Журнал технической физики. 2016. Т. 58. № 12. С. 2454.
- [3] Мосталыгина Л.В., Чернова Е.А., Бухтояров О.И. Кислотная активация бентонитовой глины // Вестн. ЮжноУральского гос. ун-та. Химия. 2012. № 24, вып. 9. С. 57–60.

## **ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ДОЛОМИТА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ $\text{Cu(II)}$**

**Ильясова Р.Р., Москова А.В., Массалимов И.А., Мустафин А.Г.**

*ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», Россия,  
г. Уфа, E-mail: Ilyasova\_R@mail.ru*

В настоящее время многие металлы, в частности, такие как медь, становятся дефицитным сырьём, поскольку широко используются в промышленности и мировой спрос на медь и ее соединения с каждым годом увеличивается.

Основные методы получения меди:

- 1) переработка полиметаллических руд;
- 2) извлечение из промышленных сточных вод физико-химическими способами.

Сорбционный метод как физико-химический метод обладает рядом преимуществ: простота и экономичность процесса, возможность варьировать типами сорбентов в зависимости от природы извлекаемого вещества, условиями сорбции для более полного извлечения компонентов, возможность автоматизации сорбционных процессов, возможность извлекать следы органических и неорганических веществ. Кроме того, сорбционное извлечение металлов из промышленных сточных вод одновременно решает и экологическую проблему – устранения загрязнения водной среды ионами тяжелых металлов.

Тем не менее, в данной области существуют и свои проблемы, например, недостаточная эффективность применяемых промышленных сорбентов, поэтому интерес специалистов направлен на разработку новых сорбентов на основе высокодисперсных материалов. Кроме того, введение экономических санкций со стороны западных компаний подтолкнули российских учёных к разработке новых сорбционных материалов, не уступающих по своим свойствам иностранным.

Цель работы заключалась в разработке сорбционного материала на основе тонкодисперсного доломита как эффективного сорбента по отношению к ионам  $\text{Cu(II)}$ .

В качестве сорбента был использован природный минерал доломит на основе карбонатов кальция и магния, экологически безопасный, доступный и недорогой материал. Тонкодисперсный доломит получен механическим измельчением исходного доломита на коллоидной лабораторной

мельнице Milomat. Размер частиц тонкодисперсного доломита составил 2 – 10 мкм с максимумом в 5 мкм.

Сорбция ионов  $\text{Cu(II)}$  частицами тонкодисперсного доломита проведена в статическом режиме по методике [1].

Эффективность сорбции определяли по расчету степени извлечения ионов  $\text{Cu(II)}$  частицами частиц тонкодисперсного доломита.

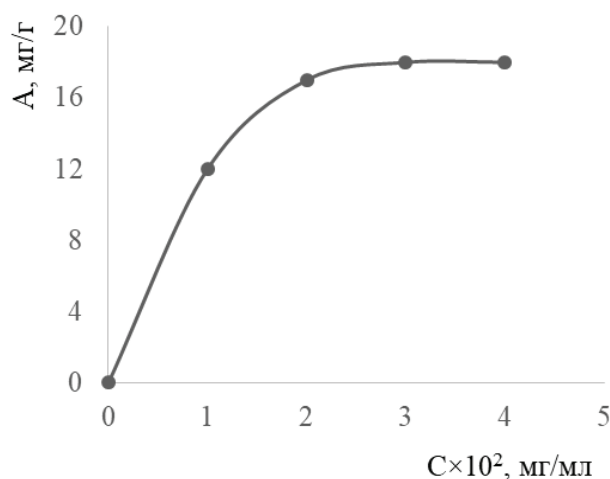
$$R(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%$$

где  $C_0$  и  $C$  – исходная и равновесная концентрации ионов  $\text{Cu(II)}$ , мг/л.

Авторами экспериментально определены оптимальные условия сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  частицами частиц тонкодисперсного доломита:

1. pH 5.0;
2. температура 20 °С;
3. время установления сорбционного равновесия 20 минут;
4. соотношение массы сорбента к объему раствора соли 1 : 40.

На рис. 1 приведена изотерма сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  частицами тонкодисперсного доломита, которая свидетельствует о том, что изотерма сорбции в данном случае соответствует модели Ленгмюра и протекает по мономолекулярному механизму.



**Рис. 1.** Изотерма сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  частицами тонкодисперсного доломита при оптимальных условиях сорбции: pH 5.0; температура 20 °С, время установления сорбционного равновесия 20 минут, соотношение массы сорбента к объему водного раствора соли 1 : 40

Рассчитанное значение теплоты сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  частицами тонкодисперсного доломита составило – 8,9 кДж/моль, что свидетельствует о протекании физической сорбции.



При оптимальных условиях сорбции степень извлечения ионов  $\text{Cu(II)}$  частицами тонкодисперсного доломита составила 94 % что свидетельствует о высокой эффективности сорбции, отсутствии значительных энергетических затрат на проведение процесса.

Изученный сорбент можно рекомендовать для сорбционного концентрирования и извлечения ионов  $\text{Cu(II)}$  в статическом режиме.

### **Литература**

[1] Попков В.А., Бабков А.В. Практикум по общей химии. М.: Высшая школа. 200 с.

## **ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ ОСАДКА СТОЧНЫХ ВОД МЯСОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

**Шевченко Б.В., Кручинина Н.Е.**

*Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева*

В статье представлены результаты исследования по повышению эффективности процесса обезвоживания осадка производственных сточных вод мясоперерабатывающей промышленности. Показана перспективность применения сорбента-коагулянта, приготовленного на основе палыгорскитовой глины в сочетании с тетрахлоридом титана и флокулянт. Установлено, что применение палыгорскитовой глины в количестве 20 г/дм<sup>3</sup> с модифицирующей добавкой на основе тетрахлорида титана в количестве 880 мкг/дм<sup>3</sup> и флокулянта в количестве 150 мг/дм<sup>3</sup> позволяют на 10 % повысить эффективность влагоотдачи и снизить содержание взвешенных веществ в фильтрате до 13 мг/дм<sup>3</sup>.

### **Введение**

По всему миру наблюдается тенденция увеличения производственных мощностей энергетической, пищевой, фармацевтической промышленности. Урбанизация приводит к увеличению объёмов потребления воды для хозяйственно-бытовых и производственных целей, вследствие чего пропорционально возрастают объёмы сточных вод. Наиболее распространёнными методами очистки сточных вод являются коагуляция/флокуляция в сочетании с процессами флотации/седиментации и биологической очистки [1–4].

Реагентная обработка является предпочтительным методом кондиционирования осадка, но в то же время он сопряжён с высокими экономическими затратами. Наряду с вышеупомянутыми методами кондиционирования осадков существуют сведения о применении природных сорбентов (глин), позволяющие улучшить процессы водоотдачи ОСВ. Благодаря сорбционным свойствам глин можно добиться максимального извлечения загрязняющих веществ [5, 6]. Более того, использование глин позволяет снизить затраты на очистку, так как этот материал доступен и дешев.

В статье рассмотрены способы модифицирования глинистых материалов соединениями титана. Соединения титана вызывают большой интерес, потому что их эффективность была доказана в процессах очистки сточных вод различного происхождения [7], а также в процессах водоподготовки [8]. Титансодержащие коагулянты показали высокую эффективность в процессах седиментации и фильтрации шламов [9-12].

Целью исследования является изучение влияния различных добавок на эффективность процесса обезвоживания ОСВ и очистки фугата от различных поллютантов.

Новизна данной научной работы заключается в применении модифицированных глинистых материалов в сочетании с специальными добавками на основе солей титана и полимерными флокулянтами для повышения эффективности процесса обезвоживания ОСВ.

### **Материалы и методы исследования**

Объектом исследований являлась смесь сырых осадков и избыточного активного ила с влажностью 98 %, образующихся на стадии физико-химической очистки сточной воды мясоперерабатывающего производства.

В качестве модификаторов структуры осадка для увеличения водоотдачи были применены природные сорбенты – монтмориллонитовая (МГ) и палыгорскитовая (ПГ) глины. В качестве дополнительных модификаторов применялись водные растворы тетрахлорида титана и полимерный флокулянт Vettafloc AN 306;

На основании данных ряда предварительных экспериментов была установлена эффективная доза глины – 20 г/дм<sup>3</sup> осадка. Доза флокулянта варьировалась от 50 до 200 мг/дм<sup>3</sup>, а добавка соединений титана от 125 до 880 мкг/дм<sup>3</sup>.

В четыре пробирки помещали по 200 мл образцов ОСВ, добавляли необходимое количество реагентов с использованием глин и без них, интенсивно перемешивали и помещали в центрифугу марки ОПн-8 (Россия). Опытным путём была установлена необходимая скорость и время центрифугирования, которые составили 3000 об/мин и 5 мин соответственно. По истечении заданного времени фугат сливали в цилиндр, фиксировали значение

объёма и оптическую плотность. Содержание взвешенных веществ определяли на приборе ЗОМС КФК-3-01 при длине волны  $\lambda = 490$  нм.

### Результаты и их обсуждение

Первостепенное значение для достижения поставленной цели имеют исследования, непосредственно направленные на оценку влияния МГ и ПГ на процесс водоотдачи с применением флокулянта.

В таблице 1 приведены результаты процесса водоотдачи с добавлением различных доз 0,2 % – ного раствора флокулянта марки Vettafloc AN 306 с использованием МГ и ПГ глин.

Эффективность процесса обезвоживания оценивалась по объёму, а также по изменению содержания взвешенных веществ в фугате, определяемыми в соответствии с методиками [13-14].

**Таблица 1.** Влияние монтмориллонитовой и палыгорскитовой глины на процесс водоотдачи при добавлении различных доз флокулянта

№ пробы	Доза флокулянта, мг/дм <sup>3</sup>	Объём фугата, мл/дм <sup>3</sup>	Содержание взвешенных веществ, мг/дм <sup>3</sup>
Без реагентов и глин			
0	-	570	442,3
С добавлением флокулянта			
1	50	750	50,4
2	100	675	48,7
3	150	700	65,5
4	200	750	63,8
МГ и флокулянт			
5	50	675	41,5
6	100	675	40,9
7	150	700	49,1
8	200	675	51,6
ПГ и флокулянт			
9	50	700	32,1
10	100	725	36,9
11	150	675	36,5
12	200	725	47,6

Анализируя данные таблицы 1, можно сделать вывод, что обезвоживание ОСВ было достигнуто в результате применения 50 мг/дм<sup>3</sup> флокулянта без использования глин, а минимальный показатель по взвешенным веществам в результате применения ПГ глины. При наблюдении за процесса-

ми обезвоживания была отмечена тенденция снижения оптической плотности при низких дозах флокулянта. Снижение объема фугата при использовании глинистой добавки обусловлено процессами адсорбции влаги пористой структурой глины.

Полученные данные, позволяют сделать вывод, что ПГ по сравнению с МГ обладает более выраженной поглощающей способностью.

Дальнейший этап исследования посвящён применению тетрахлорида титана ( $\text{TiCl}_4$ ) с концентрацией 5 мг/дм<sup>3</sup> в комбинации с наиболее эффективной ПГ. Полученные в результате эксперимента данные представлены в таблице 2.

**Таблица 2.** Подбор эффективной дозы реагента-модификатора (ПГ +  $\text{TiCl}_4$ )

№ пробы	Доза $\text{TiCl}_4$ , мкг/дм <sup>3</sup>	Доза флокулянта, мг/дм <sup>3</sup>	Объём фугата, мл/дм <sup>3</sup>	Содержание взвешенных веществ, мг/дм <sup>3</sup>
Без добавки ПГ				
1	880	150	800	16,6
2	380	150	800	19,5
ПГ				
3	880	150	850	13,2
4	380	150	825	22,4

Из данных таблицы 2 видно, что в случае применения тетрахлорида титана с концентрацией 880 мкг/дм<sup>3</sup>, флокулянта 150 мг/дм<sup>3</sup> и ПГ глины (проба 3) процесс водоотдачи происходит наиболее эффективно, выход фугата составил 850 мл, при этом значение взвешенных веществ снизилось до 13 мг/дм<sup>3</sup>. В пробах (1,2) без использования добавок был также отмечен положительный эффект применения тетрахлорида титана.

### Заключение

На основании полученных данных установлено, что палыгорскитовая глина обладает более эффективное обезвоживание по сравнению с монтмориллонитовой. Дополнительное повышение эффективности обезвоживания возможно за счёт модификации глины тетрахлоридом титана  $\text{TiCl}_4$ . Палыгорскитовая глина, модифицированная соединениями титана, эффективно захватывает мелкодисперсные частицы, обеспечивая значительное снижение содержания взвешенных веществ в фугате.

В результате эксперимента с палыгорскитовой глиной определены наиболее эффективные дозы тетрахлорида титана (880 мкг/дм<sup>3</sup>) и флокулян-

та (150 мг/дм<sup>3</sup>). Отмечено значительное уплотнение осадка, а объём фугата вырос на 10 % по сравнению с процессами обезвоживания осадков без использования глины и модифицирующих добавок. Содержание взвешенных веществ в осветлённой части фугата составило 13 мг/дм<sup>3</sup>.

Экспериментально установлен положительный эффект применения тетраоксида титана без использования природных глин.

Целесообразно продолжить дальнейшее изучение влияния соединений титана на процесс водоотдачи, а также на снижение концентрации загрязняющих веществ в фугате. Это позволит установить оптимальные условия механического и реагентного обезвоживания ОСВ, что положительно скажется на общей эффективности работы очистных сооружений.

*Благодарности. Авторы выражают благодарность – кандидату технических наук, доценту кафедры промышленной экологии Кузину Е.Н.*

## Литература

- [1] *Euis Nurul Hidayah, Okik Hendriyanto Cahyonugroho, Rizka Novembrianto, Kindriari Nurma Wahyusi, Endang Srihari* Comparison of Fe-based and Al-based coagulants in the removal of organic and disinfection by-product precursors. CLEAN – Soil Air Water. 2024, 52(3) DOI:10.1002/clen.202300177
- [2] *Nan Zhang, Yang Yang, Lijing Fan, Xiaoxu Zheng, Jinglin Wang, Cancan Jiang, Shengjun Xu, Hui Xu, Dongsheng Wang*, Coagulation effect of polyaluminum-titanium chloride coagulant and the effect of floc aging in fluoride removal: A mechanism analysis, Separation and Purification Technology 2023, 325, 124674, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124674>.
- [3] *Кузин Е.Н., Кручинина Н.Е.* Получение отверждённых форм алюмокремниевого коагулянта и их использование в процессах водоочистки и водоподготовки // Цветные металлы. 2016. №10. С. 8-13. DOI: 10.17580/tsm.2016.10.01
- [4] *Кузин Е.Н., Кручинина Н.Е.* Оценка эффективности использования комплексных титансодержащих коагулянтов в процессах очистки сточных вод машиностроительного производства // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62, В. 10. С. 140 – 146 DOI:10.6060/IVKKT.20196210.5939
- [5] *Переломов Л.В., Лагунова Н.Л., Переломова И.В. и др.* Адсорбция свинца натриевым бентонитом и бентонитом, модифицированным гидроксидом алюминия, в присутствии органических кислот // Известия Тульский государственный университет. Технические науки. 2013. № 6. Ч. 2. С. 237–245.
- [6] *Рамазанов А.Ш., Есмаил Г.К., Свешикова Д.А.* Кинетика и термодинамика сорбции ионов тяжёлых металлов на монтмориллонит содержащей глине // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. № 5. С. 672–682.
- [7] *Maciej Thomas, Joanna Bąk, Jadwiga Królikowska* Efficiency of titanium salts as alternative coagulants in water and wastewater treatment: Short review Desalination and Water Treatment 2020, 208, 261-272 doi: 10.5004/dwt.2020.26689
- [8] *Jeon, K.-J., & Ahn, J.-H.* Evaluation of titanium tetrachloride and polytitanium tetrachloride

- to remove phosphorus from wastewater. Separation and Purification Technology, 2018, 197, 197–201. doi:10.1016/j.seppur.2018.01.016
- [9] Kuzin E.N. Titanium Coagulants in Water Purification and Water Treatment Processes in Additive Manufacturing Metall. Mater. Eng. 2024, 30(2), 25–33 <https://doi.org/10.56801/MME1042>
- [10] Azopkov S.V., Kuzin E.N., and Kruchinina N.E. Study of the Efficiency of Combined Titanium Coagulants in the Treatment of Formation Waters // Russian Journal of General Chemistry, 2020, Vol. 90, No. 9, pp. 1811–1816. 10.1134/S1070363220090364
- [11] Kuzin E.N., Kruchinina N.E. Titanium-containing coagulants for foundry wastewater treatment // CIS Iron and Steel Review. 2020. Vol. 20 N. 2. P. 66–69 10.17580/cisr.2020.02.14
- [12] Кузин Е.Н. Комплексные титансодержащие реагенты в процессах очистки сточных вод рыбной промышленности. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67. Вып. 7. С.127–135. DOI: 10.6060/ivkkt.20246707.6997.
- [13] ПНД Ф 14.1:2:4.213-05. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений мутности питьевых, природных и сточных вод турбидиметрическим методом по каолину и по формазину. М.: 2005.
- [14] ГОСТ 31868-2012. Вода. Методы определения цветности: принят и введен в действие Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации от 15.11.2012. № 42: дата введения 2014-01-01. (Дата обращения 06.05.2022). URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200097407> – Текст: электронный.

## ПРИМЕНЕНИЕ АМИНОФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО Ti-BDC- NH<sub>2</sub> ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ CO<sub>2</sub> ИЗ ВОЗДУХА

**Соловцова О.В.<sup>1</sup>, Пономарев И.В.<sup>1</sup>, Гринченко А.Е.<sup>1</sup>, Школин А.В.<sup>1</sup>,  
Хозина Е.В.<sup>1</sup>, Меньщиков И.Е.<sup>1</sup>, Фомкин А.А.<sup>1</sup>, Филатов Н.И.<sup>2</sup>,  
Ерохин М.А.<sup>2</sup>, Белов А.Е.<sup>2</sup>, Мавров В.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Россия, Москва, E-mail: o.solovtsova@phycs.ac.ru

<sup>2</sup>Государственный Научный центр Российской Федерации «Исследовательский центр им. М.В. Келдыша», 125438, Москва, ул. Онежская, д. 8.

Сжигание ископаемых видов топлива, таких как уголь и нефть, нефтепереработка, выплавка стали и различные виды химической промышленности являются основными источниками выбросов CO<sub>2</sub> [1]. Наиболее эффективным доступным методом контроля растущей концентрации CO<sub>2</sub> в атмосфере является улавливание и хранение углерода (carbon capture and storage



(CCS) [2]. Перспективными адсорбентами для CCS являются металл-органические каркасные структуры (МОКС), демонстрирующие высокую сорбционную емкость и селективность к  $\text{CO}_2$  по сравнению с традиционными адсорбентами, такими как цеолит, мезопористый диоксид кремния и активированный уголь. Обнаружено, что присутствие аминofункциональных групп может повышать адсорбционную способность МОКС по отношению к  $\text{CO}_2$  благодаря тому, что аминогруппа обладает сильным сродством к  $\text{CO}_2$ , выступая в качестве сопряженного основания. МОКС, синтезированные с использованием высоковалентных металлов и карбоксилатного линкера, например  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ , с сильными связями металл-карбоксилат и прочными каркасами, являются подходящими кандидатами для адсорбции  $\text{CO}_2$  [3].

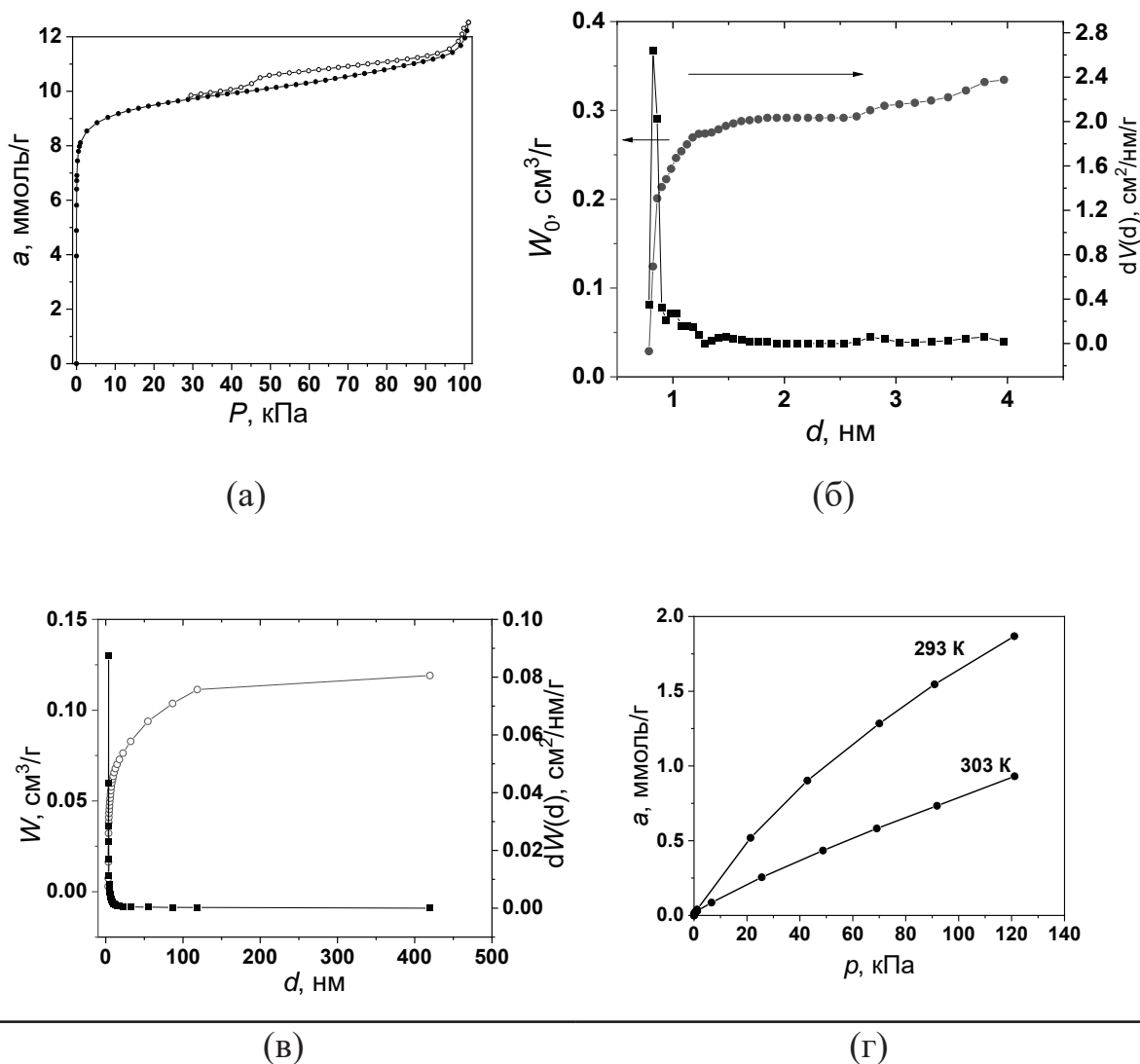
В работе сольвотермальным методом синтезированы МОКС на основе аминотерефталевой кислоты ( $\text{NH}_2\text{-BDC}$ ) и изопропоксида титана. Ниже приведены параметры пористой структуры синтезированных МОКС, рассчитанные по изотермам низкотемпературной адсорбции азота. (табл. 1).

**Таблица 1.** Параметры пористой структуры синтезированных МОК

Адсорбент	$W_0$ , см <sup>3</sup> /г	$E_0$ , кДж/моль	$x_0$ , нм	$S_{\text{БЭТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$W_s$ , см <sup>3</sup> /г	$W_{\text{МЕ}}$ , см <sup>3</sup> /г
Ti-BDC-NH <sub>2</sub>	0.33	23.4	0.51	760	0.43	0.11

$W_0$  – объем микропор,  $W_s$  – суммарный объем пор,  $W_{\text{МЕ}}$  – объем мезопор;  $E_0$  – стандартная характеристическая энергия адсорбции;  $x_0$  – радиус микропор;  $S_{\text{БЭТ}}$  – удельная поверхность по БЭТ.

Известно, что МОКС на основе титана MIL-125(Ti) демонстрирует превосходную термическую стабильность, высокую пористость [4,5], имеет квазикубическую тетрагональную структуру с эффективными диаметрами 12.6 и 6.1 Å, при этом входные окна размером 6.0 Å обеспечивают легкий доступ для гостевых молекул. В аминированном MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub> октаэдрические (10.7 Å) и тетраэдрические (4.7 Å) полости доступны через более узкое окно 5-6 Å. Наличие -ОН групп на кластерах и -NH<sub>2</sub> групп на линкерах делает МОКС на основе титана и аминотерефталевой кислоты хорошими кандидатами для адсорбции  $\text{CO}_2$  из биогаза и природного газа.



**Рис. 1.** Изотерма адсорбции паров азота (а), графики распределения микро- (б) и мезопор (в) по размерам, изотерма адсорбции CO<sub>2</sub> при 293 и 303 К на образце МОКС Ti-BDC-NH<sub>2</sub> (г)

Синтезированный МОКС Ti-BDC-NH<sub>2</sub> характеризуется развитой микро- и мезопористой структурой, емкость по CO<sub>2</sub> составляет 1.55 ммоль/г при 100 кПа и 293 К, что в сочетании с известными из литературы высокой селективностью по отношению к CO<sub>2</sub> и термостабильностью [6] дает основание считать полученный материал перспективным вариантом для использования в промышленных процессах разделения и очистки газов от углекислого газа в CCS технологии.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации №125012200583-5 «Физикохимия межфазных границ».*

## Литература

- [1] Jones C.W. CO<sub>2</sub> Capture from Dilute Gases as a Component of Modern Global Carbon Management Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng. 2011. V.2. P. 31–52
- [2] Raza A., Gholamib R., Rezae R., Rasoulid V., Rabieid M. Significant aspects of carbon capture and storage. Petroleum. 2019. V. 5. P. 335-340
- [3] D'Alessandro D.M., Smit B., Long J.R. Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. 6058–6082
- [4] Dan-Hardi M., Serre C., Frot T., Rozes L., Maurin G., Sanchez C., et al. A New Photoactive Crystalline Highly Porous Titanium (IV) Dicarboxylate. J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 10857–10859
- [5] Zlotea C., Phanon D., Mazaj M., Heurtaux D., Guillerm V., Serre C., et al. Effect of NH<sub>2</sub> and CF<sub>3</sub> functionalization on the hydrogen sorption properties of MOFs. Dalton Trans. Camb. Engl. 2003. V. 40. P. 4879–4881
- [6] Anjum M.W., Bueken B., De Vos D., Vankelecom I.F.J. MIL-125(Ti) based mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation from CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>. J. of Membrane Science. 2015. V. 502. P. 21-28

## ЛАТЕРАЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ЦЕОЛИТАХ

**Шергин Я.В., Сатикова Е.А., Цыганенко А.А.**

*Санкт-Петербургский Гос. Университет, физический ф-т. Россия,  
Санкт-Петербург*

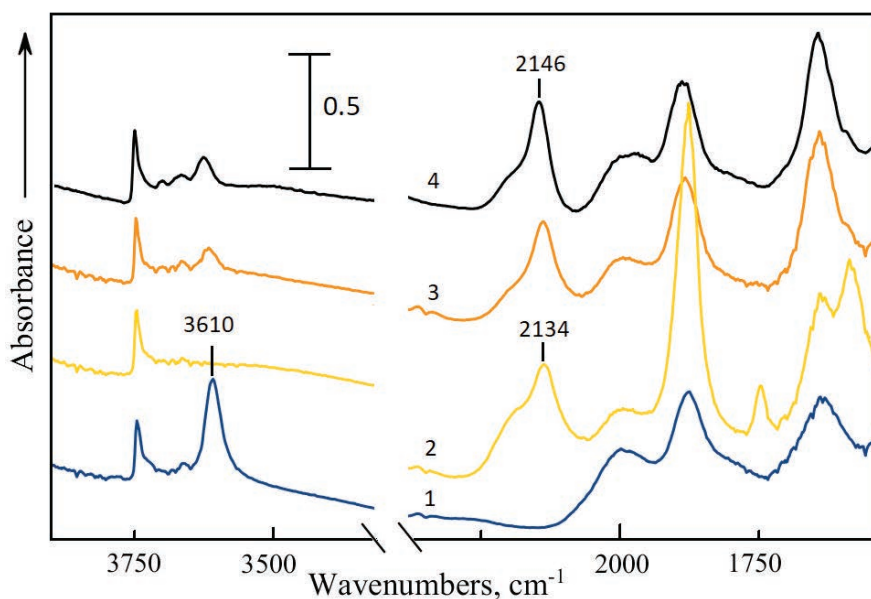
*E-mail: st054872@student.spbu.ru, a.tsyganenko@spbu.ru*

Латеральные взаимодействия на поверхностях металлов и оксидов методом ИК-спектроскопии изучены достаточно подробно. В случае цеолитов это не так. Адсорбция нескольких молекул СО или азота на одном катионе обнаруживает более или менее сильное воздействие их друг на друга, и это можно рассматривать как своего рода латеральное взаимодействие. Остается неясным, насколько возможно взаимодействие между молекулами, адсорбированными на разных центрах. Катионы в цеолитах сравнительно слабо связаны с решеткой, и взаимодействия между молекулами, адсорбированными на разных центрах, должны проявляться скорее в спектрах адсорбатов, которые предпочитают связываться с атомами кислорода решетки.

ки. Действительно, в спектрах фтороформа  $\text{CHF}_3$ , который образует водородную связь с атомами кислорода решетки цеолита, на примере NaX было показано [1], что уменьшение покрытия приводит к увеличению интенсивности полосы валентного колебания C-H. Это однозначно свидетельствует о статическом взаимодействии между адсорбированными молекулами.

Чтобы оценить силу этих взаимодействий, в нашей работе мы выбрали в качестве теста на основность кислородных центров ион  $\text{NO}^+$ . Согласно Хаджииванову и соавторам [2], этот ион может образовываться в результате совместной адсорбции NO и  $\text{O}_2$  на H-цеолитах. Благодаря своему положительному заряду он не взаимодействует с катионами, а положение полосы поглощения характеризует основность каркаса [3,4]. Целью данной работы было изучение латеральных взаимодействий между ионами  $\text{NO}^+$  и выяснение того, в какой степени адсорбция фтороформа или  $\text{SO}_2$  влияет на основные свойства атомов кислорода решетки.

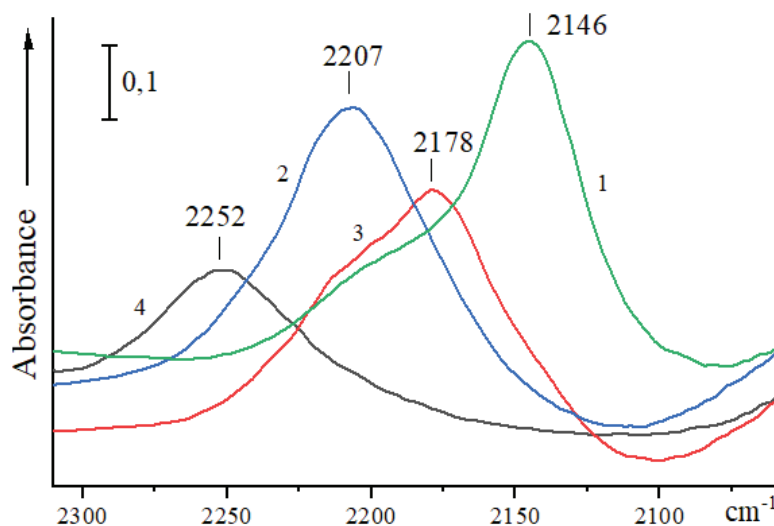
Для получения ионов  $\text{NO}^+$  на прессованном образце цеолита  $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$  с отношением Si/Al 15, предварительно вакуумированном при  $450^\circ\text{C}$ , следуя методике, описанной в работе [2], при комнатной температуре, адсорбировали NO, после чего добавляли кислород. При этом, как видно из рисунка 1, в спектре исчезает полоса мостиковых гидроксильных групп  $3610\text{ cm}^{-1}$  и возникает полоса при  $2134\text{ cm}^{-1}$ , принадлежащая ионам  $\text{NO}^+$ . После удаления избытка реагентов и других продуктов реакции откачкой при  $-30^\circ\text{C}$  и охлаждения до  $-196^\circ\text{C}$  эта полоса смещается в сторону высоких частот и достигает  $2146\text{ cm}^{-1}$ .



**Рис. 1.** ИК-спектр  $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$  после вакуумирования при  $450^\circ\text{C}$  (1), адсорбции NO и  $\text{O}_2$  (2), откачки при  $-30^\circ\text{C}$  (3) и охлаждения до  $-196^\circ\text{C}$  (4)

Эффект адсорбции фтороформа и  $\text{SO}_2$  на спектр образца с ионами  $\text{NO}^+$  показан на рисунке 2. По мере роста интенсивности полос  $\text{CHF}_3$  при 1375 и 3050  $\text{см}^{-1}$  полоса ионов  $\text{NO}^+$  смещается в сторону высоких частот до 2212  $\text{см}^{-1}$ . Добавление  $\text{SO}_2$  производит более сильный эффект, сдвигая ее к 2252  $\text{см}^{-1}$ . Наблюдаемые изменения обратимы: удаление фтороформа или  $\text{SO}_2$  кратковременным перенесением образца в неохлажденную часть кюветы восстанавливает исходный спектр ионов  $\text{NO}^+$ , причем, как видно из рисунка (кривая 3), сдвиг происходит не скачком, а сопровождается плавным смещением максимума полосы.

В спектрах  $\text{CO}$ , адсорбированного на поверхности оксидов, методом изотопного разбавления удастся отличить сдвиги частоты, вызванные статическим и динамическим (резонансным диполь-дипольным) взаимодействием. Отличие частот определенной изотопной модификации в качестве примесного или преобладающего изотополога при адсорбции изотопных смесей является мерой динамического взаимодействия, тогда как общий сдвиг полосы с изменением покрытия является результатом действия обоих типов взаимодействий [5]. Для выяснения влияния этих факторов на положение полосы иона  $\text{NO}^+$  были предприняты опыты по получении иона путем адсорбции смесей  $^{14}\text{NO}$  и  $^{15}\text{NO}$ , а также по изучению зависимости положения полосы иона от его концентрации. Было обнаружено, что по мере уменьшения интенсивности полосы 2146  $\text{см}^{-1}$  в результате кратковременного нагревания образца положение ее максимума в пределах погрешности измерения не изменяется. Не было обнаружено и заметных различий в положении полос ионов  $^{14}\text{NO}^+$  и  $^{15}\text{NO}^+$  при использовании изотопных смесей.



**Рис. 2.** Полоса иона  $\text{NO}^+$  в спектре исследуемого цеолита после охлаждения (1), добавления (2) и удаления части  $\text{CHF}_3$  (3) и добавления  $\text{SO}_2$  (4). Все спектры записаны при  $-196^\circ\text{C}$  в присутствии 0,3 торр He.

Наблюдаемые сдвиги полосы иона  $\text{NO}^+$  под действием адсорбции фтороформа и  $\text{SO}_2$  свидетельствуют о сильном статическом взаимодействии между молекулами и ионом. Плавный характер смещения полосы говорит о том, что сдвиг вызван не прямым воздействием молекулы на ион или их адсорбцией на одном анионном центре, а происходит в результате адсорбции молекул на других анионах кислорода, вызывающей изменение электронодонорной способности атома кислорода, с которым связан ион  $\text{NO}^+$ . При этом, в согласии с результатами работы [3], повышение частоты свидетельствует об ослаблении основных свойств центра, как того и следует ожидать в результате адсорбции кислотных молекул. Отсутствие зависимости положения полосы иона  $\text{NO}^+$  от покрытия, очевидно, объясняется тем, что исчезновение этих катионов должно происходить одновременно с уходом неких анионных частиц, и общий заряд решетки не меняется. Динамическое взаимодействие между адсорбированными молекулами в цеолитах наблюдалось для системы  $\text{SF}_6$ /силикалит благодаря необычайно высокой интенсивности колебаний молекулы [6]. Слабость этого эффекта для слабо поглощающего иона  $\text{NO}^+$  вполне ожидаема.

*Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда № 24-23-00606.*

## Литература

- [1] *Tsyganenko A.A. A.N. et al. // Catalisys Today. 2014. V. 226. PP. 73–80.*
- [2] *Hadjiivanov K. et al. // Catalysis Letters. 1998. V. 1. PP. 103-108.*
- [3] *Henriques C. et al. // Microporous and Mesopor. Materials. 2001. V. 50. PP. 167-171.*
- [4] *Thibault-Starzyk F. et al. // Studies in Surf. Sci. & Catal. 2005. V. 158. PP. 663-670.*
- [5] *Dobrotvorskaia A.N., Pestsov O.S., Tsyganenko A.A. // Topics in Catalysis. 2017. V. 60. PP. 1506–1521.*
- [6] *Dobrotvorskaia A.N. et al. // Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2015. V. 148. PP. 271–279.*



## **ИССЛЕДОВАНИЕ ОТРАБОТАННЫХ СЕРНОКИСЛОТНЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

**Яшкова Д.Н.<sup>1</sup>, Гришин И.С.<sup>2</sup>, Смирнов Н.Н.<sup>2</sup>, Кунин А.В.<sup>2</sup>**

*<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН), Россия, Иваново, E-mail: dasha.nicolaevna@mail.ru.*

*<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, Иваново.*

Серная кислота – один из основных многотоннажных продуктов химической промышленности. Из всех производимых минеральных кислот, серная кислота по объему производства и потребления занимает первое место. Объясняется это ее особыми свойствами и тем, что из всех кислот она самая дешевая.

Основной стадией сернокислотного производства является окисление сернистого газа, полученного при сжигании исходного сырья.

Для получения серной кислоты контактным способом на современных заводах применяют исключительно ванадиевые катализаторы. Чистый  $V_2O_5$  обладает слабой каталитической активностью, резко возрастающей в присутствии солей щелочных металлов, причем наибольшее влияние оказывают соединения калия.

Было установлено, что в условиях катализа оксид калия превращается в  $K_2S_2O_7$  с последующим образованием каталитически активных низкотемпературных соединений – пиросульфованадатов  $3K_2S_2O_7 \cdot V_2O_5$ ,  $2K_2S_2O_7 \cdot V_2O_5$  и  $K_2S_2O_7 \cdot V_2O_5$  [1]. В качестве носителя катализатора используются пористые силикаты, оксид или карбид кремния.

Анализ современных исследований показал, что системы на основе оксида ванадия на различных носителях представляют большой интерес для приготовления катализаторов также в области переработки природного газа и органического синтеза.

Проведено исследование причин дезактивации сернокислотных ванадиевых катализаторов. Степень дезактивации зависит от типа катализатора, химического состава сырья, объема активного компонента, пористой структуры носителя и т.д. [2].

В работе использован отработанный ванадиевый катализатор марки СВД для сернокислотного производства. Образцы отобраны с разных слоев контактного аппарата. Аналогом для сравнения взят катализатор марки

СВД фирмы BASF CE с удельной поверхностью 10-15 м<sup>2</sup>/г и активностью при 420 °С не менее 40 %, при 485 °С – не менее 90 %.

Все исследованные образцы имеют низкую удельную поверхность и пористость, что указывает на разрушение носителя. Рентгеноспектральный анализ свидетельствует о низком содержании V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Это связано с наличием примесей в диатомите. Оксид алюминия и железа взаимодействуют с пиросульфованадатом калия, в результате этой реакции образуются алюмо- и железокалиевые квасцы и, как следствие, выделяется кристаллическая фаза V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, что приводит к резкому изменению состава и свойств активного компонента и обуславливает понижение активности. Результаты рентгенографических исследований показывают, что все исследуемые образцы содержат кристаллические формы диатомита преимущественно в виде высокотемпературной модификации – крстобалит. Значительное количество крстобалита приводит к нарушению механической прочности гранул и низкой удельной поверхности.

Установлено, что снижение активности обусловлено наличием примесей и процессами разрушения структуры диатомита, приводящими к потере поверхности и изменению пористой структуры катализатора. Причиной также является переход низкотемпературных модификаций диатомита в высокотемпературные.

*Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (проект № FZZW-2024-0004) и с использованием ресурсов центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.*

## Литература

- [1] Боресков Г.К. // М.: Госхимиздат, 1954. 348 с
- [2] Досумов К., Ергазиева Г.Е. // Журнал физической химии. 2012. Т. 86. №11. 1897–1899.

## **СОВРЕМЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ НЕФТЕХИМИИ: ОТ РАЗРАБОТКИ ДО ПРОМЫШЛЕННОГО ВНЕДРЕНИЯ**

**Семенов И.П., Малышкин Б.Ю., Акимов А.Е., Потолоков В.Н.,  
Поплавский А.В.**

*«Юнайтед Кэталист Текнолоджис», Российская Федерация, республика Татарстан, г. Нижнекамск, [info@united-catalyst.com](mailto:info@united-catalyst.com).*

В основе подавляющего числа нефтехимических и нефтеперерабатывающих процессов лежат технологии, ядром которых являются катализаторы.

Основное назначение нефтепереработки – обеспечение потребностей в моторных топливах и смазочных материалах. В отличие от нефтепереработки, для которой характерны ограниченное число базовых каталитических технологий, ассортимент катализаторов для нефтехимической отрасли гораздо шире. Российская нефтехимия существенно уступает по объёму переработки углеводородных ресурсов нефтехимии развитых стран. Наша страна производит собственное нефтехимическое сырьё и продукцию низких переделов (в том числе базовые многотоннажные полимеры), однако потребности в конечных товарах химической промышленности удовлетворяются, как правило, за счёт использования зарубежной продукции высоких переделов.

Работы, направленные на импортозамещение, обеспечивают стратегическую безопасность производства, формирование новых знаний и разработку идеологии создания новых каталитических систем. Отсутствие централизованного управления химической промышленностью, полноценных отраслевых НИИ, уход с рынка иностранных лицензиаров и недоступность импортных катализаторов ставит перед катализаторными производствами новые вызовы по разработке и внедрению инновационных продуктов.

«Юнайтед Кэталист Текнолоджис» (УСТ) является Российским разработчиком и производителем катализаторов и адсорбентов с производственной площадкой в городе Нижнекамск. Компания основана в 2018 году группой специалистов, имеющих более чем 20-летний практический опыт. Основными заказчиками УСТ являются крупнейшие отечественные предприятия нефтехимии и нефтепереработки. Компания оказывает услуги комплексного инжиниринга, цифровизации производств и технического сервиса в течение всего жизненного цикла своих продуктов.

Для решения таких задач УСТ имеет собственный научно-технический центр с квалифицированными инженерами-специалистами нефтехимических процессов, вооруженными передовым программным обеспечением; заводскую лабораторию с современным аналитическим оборудованием и обширными внешними связями с научными центрами России.

Последовательность внедрения современных катализаторов в промышленность представлена основными этапами:

1. Формирование технического задания совместно с заказчиком.
2. Определение характеристик каталитической системы, выбор носителя, активного компонента, промоутеров.
3. Изготовление лабораторных образцов катализатора.
4. Скрининговые испытания образцов, коррекция
5. Лабораторные испытания катализатора на активность и селективность.
6. Пилотные испытания на длительность в т.ч. совместно с заказчиком.
7. Презентация результатов и получение одобрения типа катализатора заказчиком.
8. Разработка регламента производства катализатора, выпуск технической нормативной документации.
9. Регистрация торговой марки, пополнение каталога выпускаемой продукции.
10. Сопровождение при загрузке, активации, пуске катализатора.
11. Мониторинг работы катализатора на промышленной установке с выдачей рекомендаций по ведению технологического процесса.
12. Разработка и внедрение специализированных инструментов по типу «онлайн-калькуляторов» для непрерывного отслеживания состояния катализатора и эффективности его работы.

# **ГИДРИРОВАНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ ЖЕЛЕЗО-КОБАЛЬТОВЫХ КОМПОЗИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПВС**

**Близнецов И.В., Грабчак А.А., Иванцов М.И.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена  
Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Россия, Москва*

*E-mail: bliznetzov.ivan2004@yandex.ru*

С начала активной промышленной деятельности человека выбросы углекислого газа в атмосферу Земли значительно увеличились, и в 2024 году его уровень достиг рекордных 424,61 ppm. Углекислый газ составляет около 70% всех парниковых газов. Для борьбы с изменением климата разрабатываются технологии улавливания и переработки CO<sub>2</sub>, такие как CCUS (Carbon Capture, Utilization, and Storage), которые не только сокращают выбросы, но и преобразуют CO<sub>2</sub> в полезные продукты. Российская Федерация объявила о своих планах по сокращению выбросов парниковых газов с достижением полной углеродной нейтральности к 2060 году [1]. Одним из перспективных направлений снижения концентрации диоксида углерода является разработка экологически чистых методов переработки CO<sub>2</sub> в ценные нефтехимические продукты. Однако из-за термодинамической стабильности молекулы CO<sub>2</sub> для ее активации и использования требуются значительные затраты энергии и активные каталитические системы. В этом контексте особое внимание уделяется созданию эффективных катализаторов, которые могут снизить энергетические затраты и повысить селективность процессов, что делает их ключевыми для успешной реализации технологий переработки CO<sub>2</sub> [2].

Одним из активно развивающихся направлений в катализе является создание композитных каталитических систем на основе полимерных материалов для процессов гидрирования CO<sub>2</sub>. Данные катализаторы демонстрируют высокую активность по сравнению с традиционными нанесенными на носитель (оксид металлов) катализаторами, меньшим взаимодействием между носителем и активной металлической фазой, повышенную селективность, стабильность в условиях каталитического процесса и возможность испытаний без стадии предварительной активации.

Целью работы является разработка эффективных композитных каталитических систем, изучение влияния введения промотора в состав биметаллического железо-кобальтового катализатора, а также метода активации на показатели процесса конверсии  $\text{CO}_2$  в ценные продукты. Исследование морфологии, структуры и свойств синтезированных катализаторов физико-химическими методами.

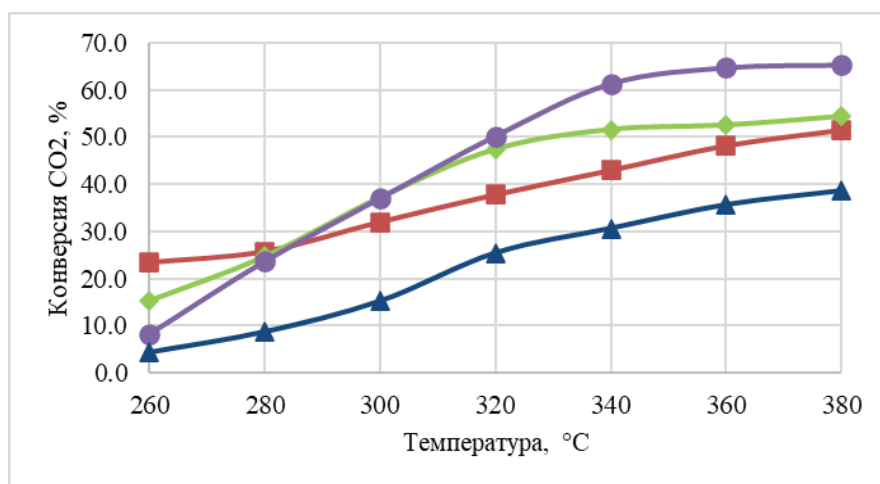
Катализаторы были приготовлены методом органических матриц: на первой стадии получали совместный водный раствор солей активных металлов Fe и Co (20% металла суммарно от массы полимера) и полимера ПВС с добавлением промотирующего компонента (1-2% калия от массы активных компонентов). После полного растворения и выдерживания в течение суток, полученный раствор высушивали до постоянной массы, а затем образовавшуюся плёнку измельчали. Термическую обработку проводили в токе инертного газа (Ar) в три этапа 60 °C – 1 час, 100 °C – 1 час и при температуре 350 °C в течение 3 часов.

Каталитические свойства образцов изучали в проточном реакторе с фиксированным слоем катализатора в диапазоне температур 260-380°C с шагом 20 °C и выдержкой в изотермическом режиме в течение 8 часов, давлении 2,0 МПа, объемной скорости подачи сырья 1000 ч<sup>-1</sup>, мольном отношении  $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:3$ , в конце каждого изотермического режима осуществляли отбор проб газа и жидкости на анализ. Предварительную активацию водородом проводили при температуре 450°C, давлении 2,0 МПа, объемной скорости подачи сырья 1000 ч<sup>-1</sup> в течение 3 часов, в случае активации монооксидом углерода при 400°C, давлении 2,0 МПа, объемной скорости подачи сырья 1000 ч<sup>-1</sup> в течение 12 часов.

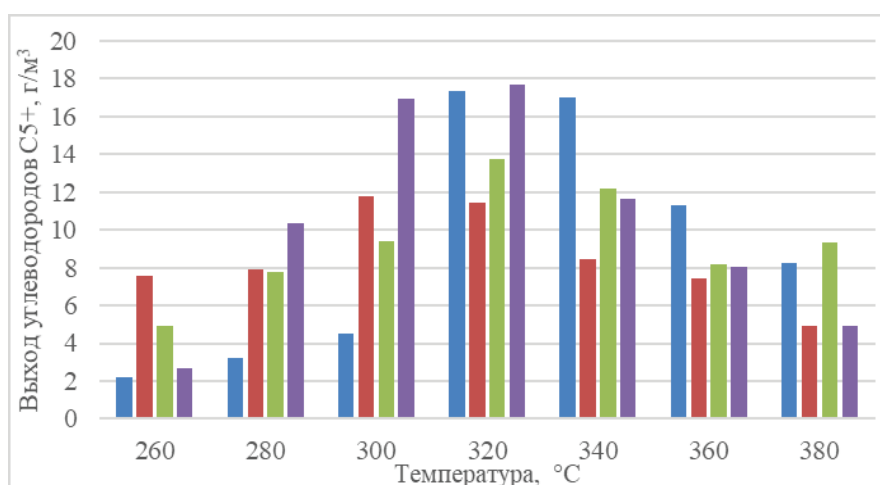
Для определения структуры катализаторов использовались методы РФА и ИК-Фурье спектроскопии. Данные ИК-Фурье спектроскопии показали, что при термической обработке в полимере происходят глубокие превращения и формируются полисопряженные фрагменты на основе макромолекулы поливинилового спирта, в спектрах также наблюдаются полосы от связей –СН–, –С–О– и ароматических фрагментов. Методом РФА показано, что в процессе синтеза композитного материала происходит образование фазы магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и оксида кобальта CoO. Установлено, что после каталитических испытаний во всех образцах наблюдается присутствие карбида Хегга, активной фазы процесса гидрирования монооксида углерода в углеводороды.

Показано, что увеличение количества промотирующего компонента позволяет повысить конверсию  $\text{CO}_2$  с 39% до 52%, а предварительная активация оксидом углерода позволяет достичь конверсии  $\text{CO}_2$  – 65% при температуре 380 °C (Рисунок 1).





**Рисунок 1.** Зависимость конверсии CO<sub>2</sub> от температуры: ▲ - FeCo-1%K, ■ – FeCo-2%K, ◆ – FeCo-2%K активация H<sub>2</sub>, ● – FeCo-2%K активация CO,



**Рис. 2.** Зависимость выхода углеводородов C<sub>5+</sub> от температуры: ■ - FeCo-1%K, ■ – FeCo-2%K, ■ – FeCo-2%K активация H<sub>2</sub>, ■ – FeCo-2%K активация CO

Установлено, что активация CO в значительной степени влияет на образование целевых продуктов – углеводородов C<sub>5+</sub>. Увеличение содержания калия приводит к смещению образования углеводородов C<sub>5+</sub> в область более низких температур. Показано, что максимальный выход углеводородов равен 18 г/м<sup>3</sup> при температуре 300 °C, достигается предварительной активацией монооксидом углерода.

Полученные результаты демонстрируют перспективность дальнейшей оптимизации как состава композитных каталитических систем, так и условий эксплуатации, для повышения эффективности переработки CO<sub>2</sub>.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН*

### **Литература**

- [1] Дементьев К.И., Дементьева О.С., Иванцов М.И., Куликова М.В., Магомедова М.В., Максимов А.Л., Лядов А.С., Старожицкая А.В., Чудакова М.В. Перспективные направления переработки диоксида углерода с использованием гетерогенных катализаторов (обзор) // Нефтехимия. 2022. Т. 62, № 3. С. 289–327.
- [2] Правительство Российской Федерации. Распоряжение от 29 октября 2021 г. № 3052-р «Об утверждении Стратегии социально-экономического развития Российской Федерации с низким уровнем выбросов парниковых газов до 2050 года» [Электронный ресурс] // Официальный интернет-портал правовой информации. — URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202111020037> (дата обращения: 13.05.2025).

## **ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОРБЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА ОТ РАЗЛИЧНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГЕТЕРОФАЗНОЙ СИСТЕМЫ**

**Габрин В.А., Никифорова Т.Е.**

*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Россия, Иваново, E-mail: [gabrinvictoria@gmail.com](mailto:gabrinvictoria@gmail.com)*

Сорбция с применением биосорбентов, как развивающийся подвид сорбционной водоочистки, благодаря доступности используемого сырья для производства таких сорбентов, может стать широко распространенным методом для обеспечения надлежащего уровня качества и безопасности воды как бытового, так и технологического назначения [1, 2].

Цель данной работы – изучение влияния рН водных растворов, изменения температуры очищаемых растворов и добавок поверхностно-активного вещества (ПАВ) на эффективность сорбции катионов  $\text{Cu(II)}$  биосорбентом на основе гидрогеля сшитого хитозана.

На основании проведенных расчетов сорбционных констант и характеристик определено, что сорбционная емкость сшитого хитозана по ионам меди(II) при  $T = 298 \text{ K}$  составляет 9.91 моль/кг, что в среднем в 5-6 раз

больше емкости порошкообразного хитозана [1]. С ростом температуры в интервале 298-333 К происходит увеличение экспериментальной предельной величины сорбции по исследуемым катионам с 9.91 до 14.56 моль/кг. Выявлено, что оптимальное значение pH для сорбции катионов меди находится в интервале 5-6, поскольку при pH ниже 5 происходит конкуренция за активные центры со стороны протонов. Выявлено, что добавка ПАВ додецилдиметиламин-N-оксида, в количестве, равном критической концентрации мицеллообразования ( $\text{ККМ} = 2.1 \cdot 10^{-3}$  моль/л), приводит к увеличению эффективности сорбции  $\text{Cu(II)}$  до 12 моль/кг.

*Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004).*

*Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.*

### **Литература**

- [1] Nikiforova T.E., Gabrin V.A., Razgovorov P.B. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2023. – Т. 59. – № 3. – С. 313-324.
- [2] Габрин В.А., Никифорова Т.Е. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2023. – Т. 59. – № 4. – С. 364-372.
- [3] Gabrin V.A., Nikiforova T.E. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2023. – Т. 59. – № 4. – С. 554-562.

## **СКАНИРУЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ ПОВЕРХНОСТИ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА ПОСЛЕ СОРБЦИИ $\text{Ni(II)}$ И $\text{Cu(II)}$**

**Габрин В.А., Никифорова Т.Е.**

*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Россия, Иваново, E-mail: gabrinvictoria@gmail.com.*

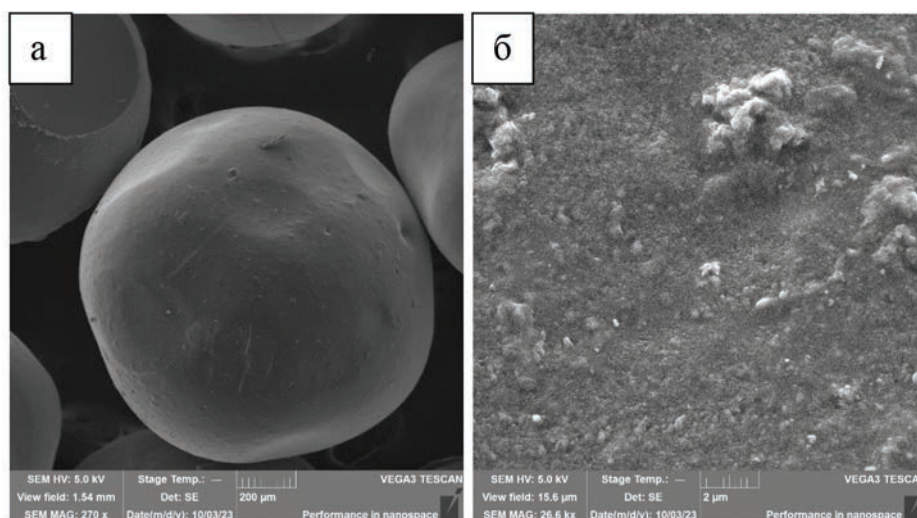
Для получения информации о внешней (видимой) форме сорбентов на основе хитозана и о распределении элементов, входящих в состав системы, имеет практическое значение микроскопия. В частности, использование электронного луча с малой длиной волны позволяет получать данные о микрорельефе образцов.

Цель данной работы – исследование поверхности сорбента на основе сшитого хитозана методом сканирующей электронной микроскопии для выявления особенностей распределения адсорбирующихся катионов Ni(II) и Cu(II).

Применение межмолекулярной сшивки на стадии получения гидрогеля хитозана [1-3], при формировании гранул, приводит к появлению сферических гранул с поверхностью, обладающей небольшими углублениями и шероховатостями, но в целом однородной по своему микрорельефу (рис. 1). Существенные дефекты на поверхности следует связывать с особенностями этапа формования гранул в растворе щелочи [2, 3]. Элементный состав образца сорбента на основе сшитого хитозана, полученный с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, приведен в таблице 1. Общий элементный состав, выраженный в массовых процентах, полученный после сорбции катионов Cu(II) из водных растворов  $\text{CuSO}_4$  и Ni(II) после сорбции из растворов  $\text{NiCl}_2$  по суммарным спектрам карт распределения ионов тяжелых металлов в поверхностном слое сорбента на основе сшитого хитозана, содержащего сорбционно-активные центры, представлен в таблице 2.

**Таблица 1.** Элементный состав сорбента на основе сшитого хитозана

Элемент	Вес. %
C	41.75
N	8.75
O	49.50

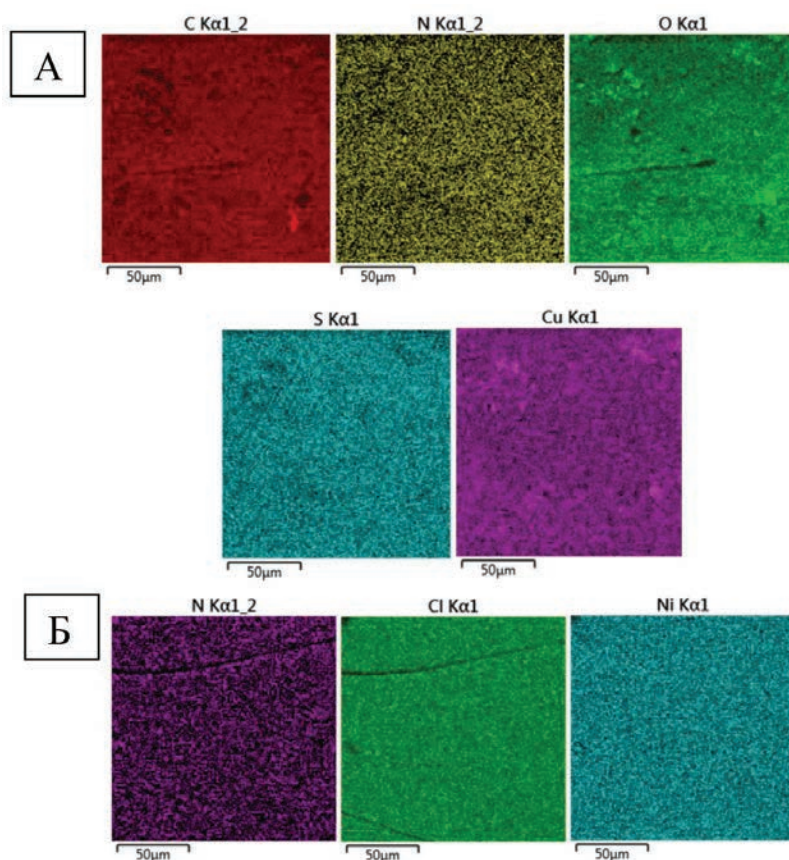


**Рис. 1.** СЭМ изображение образца 1, разрешение 200 мкм (а) и 2 мкм (б)

**Таблица 2.** Элементный состав сорбента на основе сшитого хитозана после сорбции ионов Cu(II) и Ni(II).

Элемент	Вес. %	
	После сорбции Cu(II)	После сорбции Ni(II)
C	36.60	37.09
N	6.88	7.08
O	42.37	44.38
Cu	8.45	-
S	5.7	-
Ni	-	6.42
Cl	-	5.13

В ходе картирования по отдельным элементам, представленным в таблице 2, показано, что покрытие поверхностного слоя сорбента сорбированными катионами является равномерным (рис. 2 А, Б).



**Рис. 2.** Картирование по элементам поверхности образца 1 после сорбции ионов:  
А – Cu(II), Б – Ni(II)



Также следует отметить, что в данном случае плотность распределения сорбируемых катионов выше в областях, содержащих аминогруппу в качестве САЦ.

*Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004).*

*Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ*

### **Литература**

- [1] *Nikiforova T.E., Gabrin V.A., Razgovorov P.B. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2023. – Т. 59. – № 3. – С. 313-324.*
- [2] *Gabrin V.A., Nikiforova T.E. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2023. – Т. 59. – № 4. – С. 554-562.*
- [3] *Габрин В.А., Никифорова Т.Е. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2023. – Т. 59. – № 4. – С. 364-372.*

## **КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЕСТРУКЦИИ КРАСИТЕЛЯ КИСЛОТНОГО КРАСНОГО 2С В ПЛАЗМЕ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА**

**Гусев Г.И., Стулов Д.А., Гридин Г.А., Мостова Е.М., Гущин А.А.**

*ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново, E-mail: grisha.gusev.05@mail.ru*

Использование плазменных технологий в очистке сточных вод представляет собой одну из наиболее передовых и эффективных методик для удаления органических и неорганических загрязнителей. Плазма, или четвертое состояние вещества, характеризуется наличием свободных электронов, ионов и нейтральных частиц, что делает её чрезвычайно реакционно-способной. В контексте очистки сточных вод, плазменные технологии используют эту высокую реакционную способность для разрушения стойких органических загрязнителей, дезинфекции и удаления тяжелых металлов [1]. Несмотря на существующие ограничения, такие как высокая стоимость и энергозатраты, плазменные технологии продолжают развиваться и находят все большее применение в промышленности. Сочетание плазменных



методов с другими технологиями очистки может значительно повысить их эффективность и экономическую целесообразность, обеспечивая устойчивое управление водными ресурсами и защиту окружающей среды [2].

Целью исследования является выявление закономерностей деструкции красителя кислотного красного 2С (КК 2С) в плазме диэлектрического барьерного разряда с варьированием времени контакта с зоной разряда. Схема экспериментальной установки для обработки водных растворов в ДБР представлена в работе [3]. Среднеквадратичное значение напряжения в экспериментах составляло 16.5 кВ. При этом ток разряда составлял 13.08 мА. Частота напряжения, приложенного к электродам, составляла 800 Гц. Объемная мощность, вкладываемая в разряд ( $W$ , Вт/см<sup>3</sup>), составляла 8.63 Вт/см<sup>3</sup>. В качестве плазмообразующего газа во всех экспериментах использовался технический кислород, расход которого во всех опытах составлял 8.33 мл/с.

В качестве загрязняющего вещества использовали краситель кислотный красный 2С концентрация ( $C_n$ ) которого в водном растворе составляла 50 мг/л. Скорость потока раствора колебалась от 0.01 до 0.4 мл/с. Время контакта жидкости ( $\tau$ ) в зоне разряда определяли по формуле (3), где  $D$  – диаметр внутреннего электрода,  $h$  – толщина пленки раствора,  $L = 8$  см – длина зоны разряда,  $Q$  – расход раствора.

$$\tau = \frac{\pi D \cdot h \cdot L}{Q}, \quad (1)$$

Толщина пленки жидкости ( $h$ ) рассчитывалась по уравнению для гладкого ламинарного течения [3]. Время контакта  $\tau$  варьировалось в диапазоне 1.2–5.9 с.

Концентрацию красителя кислотного красного 2С в растворе определяли на входе и выходе реактора спектрофотометрическим методом [4].

Эффективность очистки водных растворов ( $\alpha$ ) оценивали по уравнению (2):

$$\alpha (\%) = \frac{C_n - C}{C} 100, \quad (2)$$

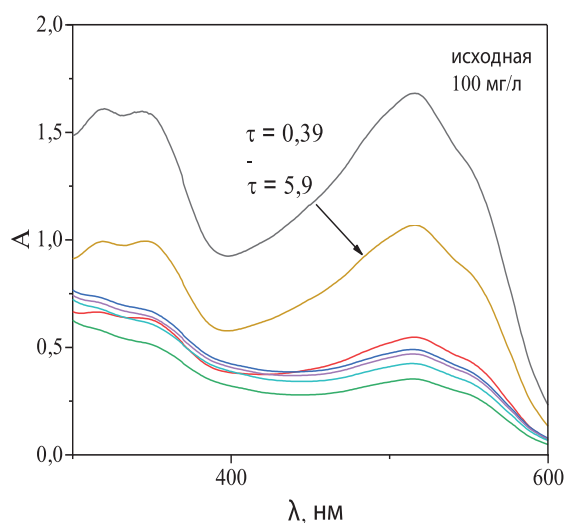
где  $C_n$  и  $C$  – концентрация КК 2С на входе в реактор и его выходе соответственно.

Кинетические кривые (зависимость концентрации от времени контакта ( $\tau$ , с)) были обработаны в соответствии с соотношением, которое было получено в [3] и справедливо для реактора идеального вытеснения:

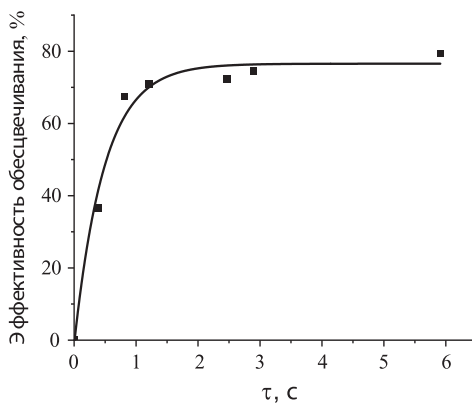
$$C = C_n \times \exp(-K \times \tau) \quad (3)$$

где  $C_n$  – концентрация красителя на входе в реактор, мг/л,  $C$  – концентрация красителя на выходе из реактора, мг/л,  $K$  – эффективная константа скорости разложения,  $c^{-1}$ .

На рисунке 1 показано изменение UV-Vis спектра поглощения кислотного красного 2С, который, как хромофор, характеризуется двумя основными полосами поглощения в водном растворе – при 515 и 340 нм [4]. Уменьшение первой указывает на деградацию ароматической части красителя. Наибольшая эффективность деструкции наблюдается при времени контакта 5,9 секунд и составляет почти 80 % (рис. 2).

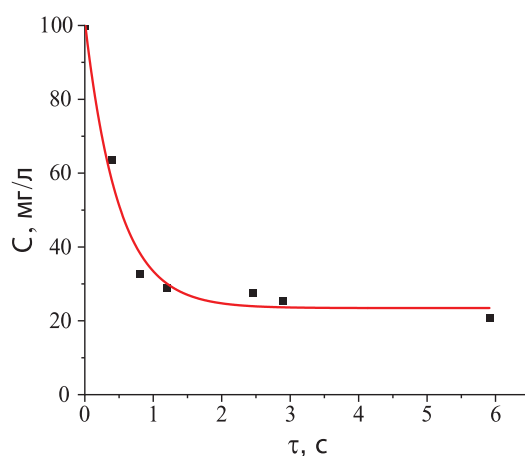


**Рис. 1.** UV-Vis спектры поглощения кислотного красного 2С от времени контакта с зоной разряда (без катализатора)



**Рис. 2.** Эффективность разложения кислотного красного от времени контакта с зоной разряда

Как видно из рисунка 3, наибольшая эффективность деструкции наблюдается при времени контакта 5,9 секунд.



**Рис. 3.** Снижение концентрации кислотного красного от времени контакта с зоной разряда (без катализатора)

Константа скорости деструкции составила  $K=0,49 \pm 0,07 \text{ с}^{-1}$ .

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 25-23-20200).*

### Литература

- [1] *Chang J.S., Lawless P.A., Yamamoto T.* Corona discharge processes //IEEE Transactions on plasma science. – 1991. – Т. 19. – №. 6.
- [2] *Великодный В.Ю. и др.* Плазменные технологии очистки сточных вод //Прикладная физика. – 2008. – №. 6.
- [3] *Гусев Г.И., Гущин А.А., Гриневич В.И., Извекова Т.В., Квиткова Е.Ю., Рыбкин В.В.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. Вып. 11. С. 103-111.
- [4] *Daneshvar N., Salari D., Khataee A.R.* Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO<sub>2</sub> //Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry. – 2004. – V. 162. – №. 2–3. – P. 317–322.

## **ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРАТ-ИОНОВ (VI) ИЗ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ**

**Гусев Г.И.<sup>1</sup>, Гридин Г.А.<sup>1</sup>, Мостова Е.М.<sup>1</sup>, Гущин А.А.<sup>1</sup>, ЛеТхи Май Хыонг<sup>2</sup>**

*<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново,*

*<sup>2</sup>Вьетнамский институт атомной энергии, Вьетнам, Ханой*

*E-mail: grisha.gusev.05@mail.ru*

В настоящий момент существует большое разнообразие методов очистки сточных вод от органических соединений [1]. К наиболее распространённым относятся окислительные (озонирование, «активный хлор»), физико-химические (адсорбция, коагуляция и флотация) и биологические методы. Данные методы обладают различными достоинствами, однако наиболее существенным их недостатком являются низкие эколого-экономические показатели, характеризующие очистку от высокостойких токсичных соединений, характеризующихся низкими значениями предельно допустимых концентраций в водах водных объектов. То есть большинство существующих традиционных методов не эффективны при очистке низких концентраций загрязняющих веществ.

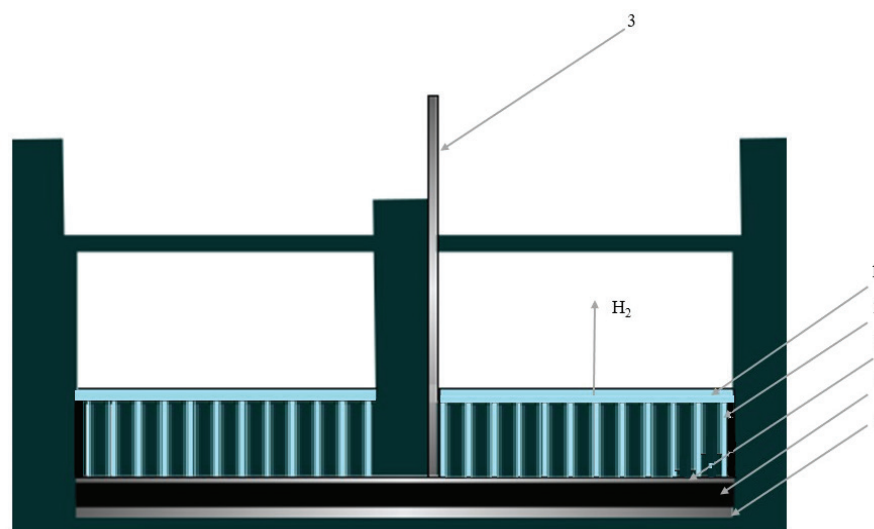
Для решения указанной выше проблемы в последнее время начинают использоваться передовые методы окисления (AOPs технологии – Advanced oxidation processes. К ним относятся такие методы как озонирование, обработка ультрафиолетом, использование высоко активных окислителей (реактив Фентона, реактив на основе сульфатного радикала, пероксид водорода, перманганат калия) и плазмохимические методы [1-3]. Однако и AOP-методам свойственен ряд недостатков. Так при воздействии озона возможно образование промежуточных продуктов разложения, являющихся более токсичными чем исходное соединение. Эффективность окисления перманганатами и пероксодисульфатами существенно зависит от величины pH обрабатываемых растворов. Также пероксидисульфат стабилен лишь при температурах близких к ~ 20 °C.

Новым и весьма перспективным методом очистки воды является применение ферратов (VI) щелочных металлов, обладающих многофункциональным действием. Ферраты (VI) являются одними из наиболее мощных известных окислителей (в кислой среде потенциал  $\text{FeO}_4^{2-}$  – иона выше потенциала озона и является наибольшим в ряду используемых на данный момент соединений и способны разлагать многие токсичные химические ве-

щества до малотоксичных продуктов (окисляющее действие), а также вызывать гибель микроорганизмов (дезинфицирующее действие) [4].

Проблема очистки воды электрохимическими генерированными феррат-ионами является комплексной, и для успешного выбора условий очистки необходимо решить ряд проблем. Во-первых, необходимо выбрать материал растворимого анода. Необходимо подобрать условия, при которых реакция выделения кислорода при анодной поляризации электрода шла бы с минимальной скоростью, во избежание значительного снижения выхода по току феррат-ионов.

Целью данной работы являлось определение возможности синтеза феррата натрия с использованием железосодержащих отходов. Лабораторные исследования технологического процесса электрохимического синтеза феррата натрия проводились на установке, схема которой изображена на рис. 1.



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки по получению феррата натрия

*1 – раствор NaOH (15 %), 2 – удерживающая платформа с отверстиями для отвода газовой фазы, 3 – электрод из никеля, 4 – слой железосодержащего отхода, удерживаемый с помощью (2), 5 – платиновый электрод*

Для получения феррата натрия использовался шлам, полученный из шламонакопителя с оксидами и гидроксидами железа, расположенный на территории Заволжского химического завода им. М.В. Фрунзе в г. Заволжье Ивановской области [5].

Состав шлама показывает, что он в основном представлен оксидом железа (III), оксидом кремния и водой, суммарное содержание которых со-

ставляет 95 %. Помимо этого, в следовых количествах присутствуют такие тяжелые металлы медь, никель, цинк и хром (табл. 1).

Эксперимент проводился при следующих параметрах: сила тока – 100 мА, напряжение – 8 В, плотность тока – 200 А/м<sup>3</sup>. В качестве электролита использовался 15 % раствор NaOH объемом 50 мл. Время обработки составляло 30 минут. После проведения эксперимента, полученный раствор центрифугировали и фильтровали. В результате проведения эксперимента, был получен феррат натрия концентрацией порядка 1 г/л, концентрация которого была определена спектрофотометрически. В дальнейшей работе нами будут оптимизированы параметры получения феррата натрия.

**Таблица 1.** Химический состав шлама [5].

№ п/п	Наименование показателя	Массовая доля компонента в шламе, %
1	Железа оксид (III)	81,2
2	Кремния диоксид	9,09
3	Алюминия оксид	1,09
4	Кальция оксид	0,48
5	Углерод	2,75
6	Медь	0,118
7	Никель	0,082
8	Сера	0,18
9	Натрий	0,84
10	Магния оксид	0,22
11	Титана оксид	0,088
12	Фосфор	0,050
13	Цинк	0,0057
14	Хром	0,100
15	Марганца оксид	0,46
16	Влага гигроскопическая	4,71

Таким образом, можно сделать вывод, что электрохимическое получение феррата натрия из железосодержащих отходов является возможным альтернативным методом как использования отходов, так и получения сильного окислителя, который впоследствии можно применять в процессах водоочистки.

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2024-481.*



Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Литература

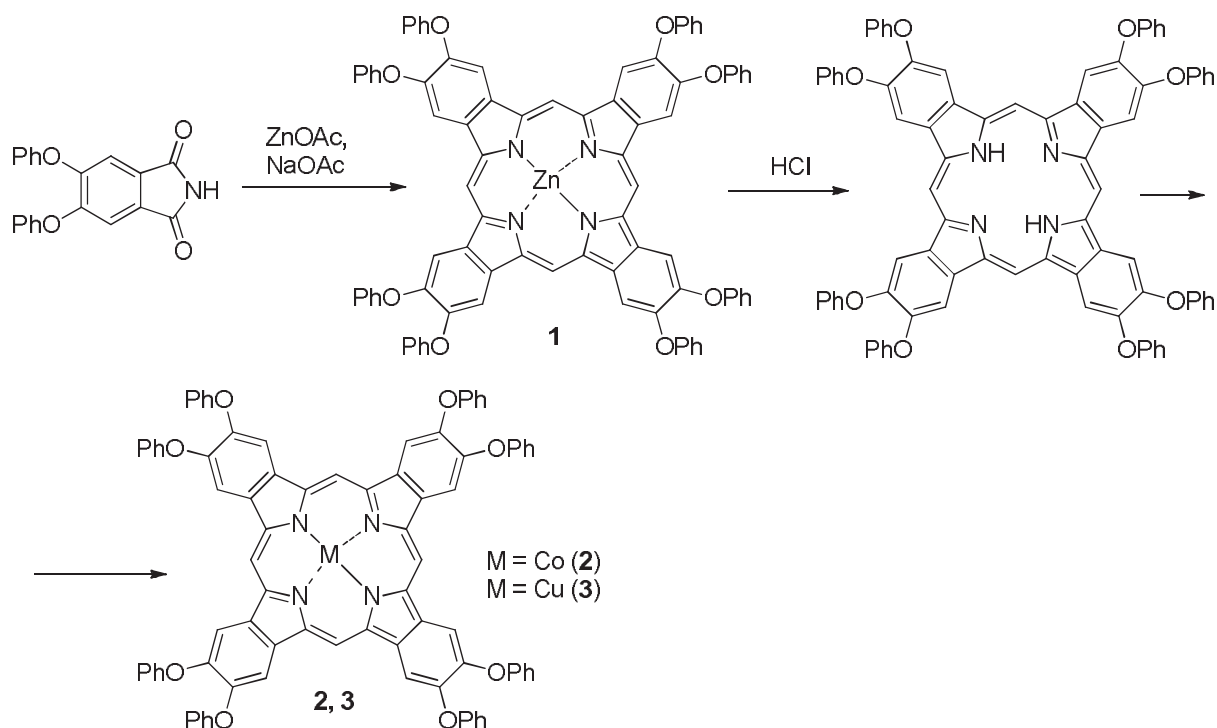
- [1] Suzuki H., Araki S., Yamamoto H. Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using  $O_3$ , UV, and  $TiO_2$  for the degradation of phenol in water // Journal of Water Process Engineering. 2015. vol. 7. P. 54–60.
- [2] Butman M.F., Gushchin A.A., Ovchinnikov N.L. [et al.] Synergistic effect of dielectric barrier discharge plasma and  $TiO_2$ -pillared montmorillonite on the degradation of rhodamine B in an aqueous solution // Catalysts. 2020. vol. 10, No. 4. P. 359.
- [3] Gushchin A., Grinevich V., Kvitkova E. [et al.] Reducing the toxicity of tetracycline solutions and the kinetics of decomposition under the action of DBD in oxygen // Plasma Medicine. 2019. Vol. 9, No. 2. P. 101–110.
- [4] Dan X. et al. Oxidative degradation of p-chlorophenol by ferrate (VI): Kinetics, intermediates and pathways // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2021. vol. 9. №. 4. pp. 105810.
- [5] Извекова Т.В., Гусев Г.И., Гордина Н.Е., Ситанов Р.Д., Гуцин А.А. Оценка влияния шламонакопителя железосодержащих отходов на компоненты окружающей среды. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67. Вып. 11. С. 145-153.

## ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ФЕНОКСИЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАБЕНЗОПОРФИРИНОВ

**Ивакин В.А., Румянцева Т.А., Галанин Н.Е.**

*ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, Иваново, E-mail: nik-galanin@yandex.ru*

Известно, что металлокомплексы порфиринов могут обладать каталитической активностью в процессах электровосстановления кислорода. В таком качестве чаще всего используются комплексы кобальта, меди и железа, т.е. переходных металлов. В качестве лиганда выступают самые разные порфирины. В данной работе нами изучены электрохимические и электрокаталитические свойства комплексов цинка, (1), кобальта (2), меди (3) с октафеноксизамещенным тетрабензопорфирином. Комплексы были получены в соответствии со следующей схемой;



Состав и строение соединений **1** – **3** подтверждены методами масс-спектрометрии, электронной, колебательной и ЯМР спектроскопии.

Электрохимия и электрокатализ изучались методом циклической вольтамперометрии. Измерения проводились в стеклянной трехэлектродной термостатируемой электрохимической ячейке. Установлено, что циклические вольт-амперные кривые, полученные для электродов, модифицированных металлокомплексами, полученные в результате измерений в атмосфере аргона содержат по одному катодному и анодному максимуму, соответствующим процессам окисления–восстановления макроциклического лиганда. При измерении в атмосфере кислорода на кривых появляется новый интенсивный максимум в области  $-0.36$  В, характеризующий процесс реакции восстановления кислорода (РВК) на первой стадии ( $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{HO}^{2-} + \text{OH}^-$ ). Дальнейшее электровосстановление происходит до пероксида водорода на второй стадии РВК ( $\text{HO}^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 3\text{OH}^-$ ).

Исследования показали, что все комплексы проявляют электрокаталитический эффект, наибольшим обладает комплекс с кобальтом.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант № FZZW-2024-0004).*

## Pd-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ПОРФИРИНОВ

Кибирева Я.Е., Киселёв А.Н., Сырбу С.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Россия, Иваново

E-mail: filippova.isuct@gmail.com, scatol@yandex.ru, ssa@isc-rac.ru

Порфирины представляют значительный интерес для научных исследований благодаря их структурному разнообразию и химической полифункциональности, что позволяет целенаправленно модифицировать их физико-химические свойства. Эти соединения находят применение в качестве фотосенсибилизаторов фотодинамической терапии рака [1-3], катализаторов окислительно-восстановительных процессов [4], преобразователей световой энергии, материалов с нелинейно-оптическими свойствами, органических полупроводников, ферромагнетиков, систем хранения информации и жидких кристаллов.

Одним из перспективных направлений в синтетической химии является формирование С–Р-связей в присутствии катализаторов на основе переходных металлов. Данная методология позволяет получать широкий спектр фосфорорганических соединений, включая фосфины, фосфонаты, фосфинаты и фосфиноксиды. Эти вещества применяются в органическом синтезе, медицинской химии, а также в качестве биологически активных соединений, функциональных материалов и лигандов в каталитических системах.

Целью настоящего исследования является разработка палладий-катализируемого фосфорилирования мезо-монобромзамещённых порфиринов (схема 1) в условиях микроволнового воздействия. Полученные соединения охарактеризованы

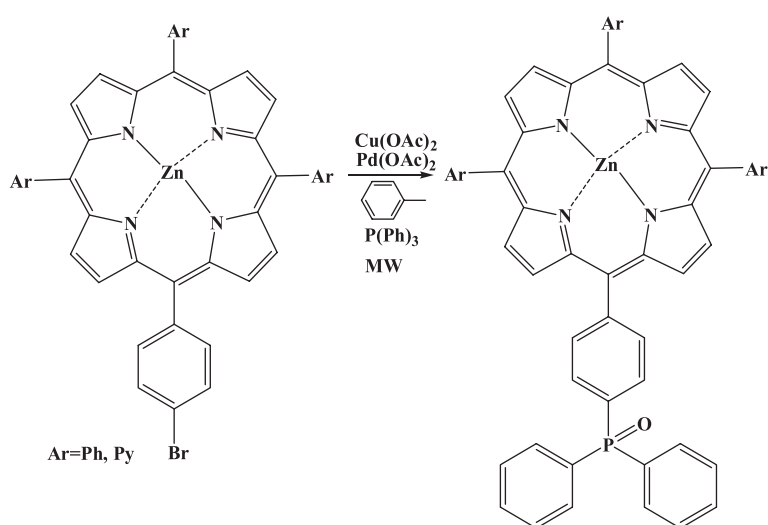


Схема 1. Палладий-катализируемого фосфорилирования мезо-монобромзамещённых порфиринов

методами электронной спектроскопии поглощения (ЭСП), ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) и матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации масс-спектрометрии (МАЛДИ).

*Исследование выполнено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ и при финансовой поддержке государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации по теме № FZZW-2023-0009.*

### Литература

- [1] Shi Y., Zhang F., Linhardt R.J. // Dyes Pigments. 2021. V. 188. P. 109136.
- [2] Koifman O.I., Ageeva T.A., Kuzmina N.S., Otvagin V.F., Nyuchev A.V., Fedorov A.Yu., Belykh D.V., Lebedeva N.Sh., Yurina E.S., Syrбу S.A., Koifman M.O., Gubarev Y.A., Bunin D.A., Gorbunova Y.G., Martynov A.G., Tsivadze A.Yu., Dudkin S.V., Lyubimtsev A.V., Maiorova L.A., Kishalova M.B., Petrova M.V., Sheinin V.B., Tyurin V.S., Zamilatskov I.A., Zenkevich E.I., Morshnev P.K., Berezin D.B., Drondel E.A., Kustov A.V., Pogorilyy V.A., Noev A.N., Eshtukova-Shcheglova E.A., Plotnikova E.A., Plyutinskaya A.D., Morozova N.B., Pankratov A.A., Grin M.A., Abramova O.B., Kozlovseva E.A., Drozhzhina V.V., Filonenko E.V., Kaprin A.D., Ryabova A.V., Pomi-nova D.V., Romanishkin I.D., Makarov V.I., Loschenov V.B., Zhdanova K.A., Ivantsova A.V., Bortnevskaya Y.S., Bragina N.A., Solovieva A.B., Kuryanova A.S., Timashev P.S. // Macroheterocycles. 2022. V. 15. N 2. P. 207-302.
- [3] Allamyradov Y., ben Yosef J., Annamuradov B., Ateyeh M., Street C., Whipple H., Er A.O. // Photochem. 2024. V. 4. N 4. P. 434-461.
- [4] Barona-Castaño J.C., Carmona-Vargas C.C., Brocksom T.J., De Oliveira K.T. // Molecules. 2016. V. 21. N 3. P. 310.

## КИНЕТИКА РЕАЛЬНОЙ ЭКСТРАКЦИИ КОМПОНЕНТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

**Макаревич Н.А., Третьяков С.И.**

*Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова. Архангельск. Россия*

*E-mail: nikma@tut.by ; e-mail: s.tretyakov@narfu.ru*

Экстракция органических веществ из растительных культур это один из межфазных процессов, протекающих на границах раздела жидкость – твердое тело. Процессы экстракции, как поверхностное явление, близки

к процессам адсорбции, сушки, жидкофазного катализа, кристаллизации, и т.д. и для их изучения применяют классические уравнения, требующие соответствующих поправок. Особенностью экстракции целевых веществ из растительных культур является то, что этот процесс с растворителями разной природы (гидрофильные, гидрофобные) сложный и многостадийный: смачивание, набухание высокомолекулярных клеточных структур, собственно экстракция с переходом экстрактивных веществ (ЭВ) из твердой фазы в другую – экстрагент.

Массопередача из растительного сырья определяется процессами диффузии: «внутренняя диффузия» - перенос веществ внутри частиц сырья; «свободная диффузия» – перенос вещества в пограничном слое раствора ЭВ и частиц растительного материала; конвективная диффузия - перенос вещества движущимся экстрагентом.

При изучении кинетики экстракционных процессов для расчета констант скоростей  $k$  по уравнению [1]

$$C_{\tau} = C_p [1 - \exp(-k \tau)] \quad (1)$$

и кажущихся коэффициентов диффузии  $D_e$  по уравнению [2]

$$Y = \frac{c_{\tau} - c_p}{c_0 - c_p} = B \exp(-D_e \tau). \quad (2)$$

традиционно применяют кинетические уравнения (1), (2), пригодные для идеального процесса.

Поскольку экспериментально возможна организация межфазного процесса, преимущественно протекающего во внутريدиффузионной области, параллельно с традиционным подходом применим упрощенный алгоритм [2] определения коэффициентов внутренней диффузии по экспоненциальному кинетическому уравнению с фактором неидеальности  $g$  [3].

Для экстрактивного процесса через концентрации примет вид

$$\frac{c_{\tau} - c_p}{c_0 - c_p} = B \exp(-D \tau)^g, \quad (3)$$

где  $c_{\tau}$ ,  $c_0$ ,  $c_p$  – соответственно концентрация целевого экстрагируемого компонента в момент времени  $t$ , начальное и равновесное (конечное) значение;  $D$  – истинный коэффициент молекулярной диффузии;  $B$  – экспериментальная константа, зависящая от природы системы.

Через эффективный коэффициент массопередачи  $D^*$  реального экстракционного процесса получим выражение  $D^g$ , удобное для определения фактора  $g$  через логарифм равенства  $D^* = D^g$

$$\frac{c_{\tau} - c_p}{c_0 - c_p} = B \exp(-D^* \tau^g). \quad (4)$$

Эксперимент проведен на модельных частицах коры березы (бересты). Процесс экстракции протекает с участием частицы бересты различной формы (для пластины – половина толщины  $d$ , для цилиндра и шара радиус  $R$ ) то симплекс  $Y$  заменим на новый  $E$

$$E = B \cdot \exp\left(-\pi^2 \cdot D^* \cdot \frac{\tau}{R^2}\right), \quad (5)$$

Подробно алгоритм расчета констант экстрактивных процессов представлен в публикациях авторов [2, 3].

Для бетулина [2], экстрагируемого из бересты с частицами различной геометрии, экспериментально найдены значения истинных констант скоростей и коэффициентов внутренней диффузии, которые изменяются в интервале  $D=1,44 \div 8,96 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ , что позволяет прогнозировать протекание технологического процесса [2, 3].

### Литература

- [1] *Lewis, W.K.* The rate of drying of solids materials//The Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 1921.v.13, n.5. p. 427–432.
- [2] *Makarevich N. A., Tret'yakov S. I., Bogdanovich N. I.* Kinetic Model of Mass Transfer at Interfaces with Components of Plant Products//Protection of metals and physical chemistry of surfaces 55(6):1063–1070. November 2019. DOI: 10.1134/S2070205119050162.
- [3] *Макаревич. Н.А.* Фактор неидеальности в энтропийно-мультифрактальном анализе самоорганизованных структур растительных полимеров (лигнинов) //Лесной журнал. 2021, №2. С.194–212. DOI: <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2021-2-194-212>.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОПОРИСТОГО АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

**Макаревич Н.А.**

*Северный (Арктический) федеральный университет им. М. В. Ломоносова, Архангельск, Россия. e-mail: nikma@tut.by*

Лигнины, являющиеся отходами целлюлозно-бумажной промышленности, зарекомендовали себя как отличное сырье для производства нанопористых активированных углей для средств индивидуальной защиты органов дыхания в противогазах от вредных веществ в химической промышленности



ности, особенно при производстве электрохимических суперконденсаторов (EDLC). Сегодня эти продукты в сочетании с аккумуляторными батареями широко используются в резервных источниках питания, гибридных автомобилях, автомобилях на топливных элементах, гибридных строительных и складских машинах, в современных гаджетах и т.д. [1]

Важнейшим направлением современной электрохимической энергетики является создание и совершенствование перезаряжаемых электрохимических устройств с высокими энергетическими характеристиками. С этой точки зрения наибольший интерес заслуживают электрохимические суперконденсаторы (EDLC). В первом приближении емкость EDLC пропорциональна удельной поверхности электродов. Таким образом, литиевые электроды изготавливаются из углеродных материалов с сильно развитой поверхностью, составляющей около 2500 м<sup>2</sup>/г и выше. В настоящем докладе предлагается принципиально новый алгоритм расчета термодинамических характеристик наноуглеродных адсорбентов, основанный на принципах информационно-энтропийного подхода.

Расчет основных термодинамических характеристик по одной равновесной изотерме адсорбции, полученной классическими адсорбционными, газохроматографическими, химическими методами, методом поверхностного натяжения или любым другим методом с использованием уравнений изотерм дифференциальных изостерических адсорбционных теплот  $q_{st}$  в известной модели: БЭТ-Макаревича, Арановича-Макаревича и т.д. [2] и модифицированное уравнение информационной энтропии Renyi  $R_n$  [3,4].

Поскольку процессы самоорганизации наноразмерных фрактальных структур происходят в термодинамических адсорбционных системах, обменивающихся энергией и негэнтропией с внешней средой [3,4], представляет интерес применение ранее предложенного алгоритма [3] для расчета полного набора термодинамических функций ( $\Delta H$  – энтальпия (изостерическая теплота  $q_{st}$  плюс теплота конденсации (адсорбата) и энтропия – это вклады  $T\Delta S$  в свободную энергию Гиббса  $\Delta G$  по одной изотерме адсорбции. Расчеты проводятся с использованием обобщенного коэффициента неидеальности систем  $g \in GFN$  (Обобщенный фактор неидеальности систем). Эта относительная термодинамическая характеристика связывает идеальные и реальные модели систем, в которых можно выделить два конкурирующих (противоположных по знаку и действию) процесса: порядок (–) – хаос (+); притяжение (–) – отталкивание (+); сжатие (–) – расширение (+) и т.д.

$$g = 1 + \langle -\beta_{ord} + \alpha_{nord} \rangle = 1 + \langle -p_i(\beta) + p_i(\alpha) \rangle, \quad (1)$$

где  $\beta_{ord}$  and  $\alpha_{nord}$  – относительные средние характеристики ( $p_i$  – статистические вероятности) противоположных процессов. Фактор  $g$  варьируется в диапазоне  $0 \leq g \leq 2$  и зависит от того, какой из конкурентных процессов преобладает. При  $\alpha_{nord} = 0$   $g \rightarrow 0$ , при  $\beta_{ord} = 0$   $g \rightarrow 2$ , при  $g = 1$  поведение

элементов системы является идеальным. Получены новые выражения термодинамических энтропий с термодинамическим моментом порядка  $g_{th} \equiv g$  для квазиравновесных структур (формализм Реньи:

$$S_{g_{th}}^{M-Rn} = \frac{R}{g_{th}} \ln \left( \sum_{i=1}^{N(\varepsilon)} p_i^{g_{th}-1} \right). \quad (2)$$

Предложенный алгоритм расчета термодинамических функций может быть применен при изучении термодинамических свойств в процессах селективной адсорбции из газовой и жидкой фаз на пористых и непористых материалах. Фактор неидеальности систем в модифицированном уравнении (2) выражается через фрактальные размерности сорбентов  $d_f$  и евклидову размерность  $D$  в форме  $g_{th} = d_f/D$  [3].

Получены значения термодинамической энтропии систем  $\Delta S$  (адсорбент – адсорбтив) и оценены вклады энтальпии  $\Delta H$  (изостерическая теплота  $q_{st}$  плюс теплота конденсации адсорбента) и энтропии  $\Delta T$  в свободную энергию Гиббса  $\Delta G$ . Например, для адсорбции н-гексана на образцах активного угля с фрактальными размерами  $d_f = 2,77; 2,88$  энтропия  $S$ , кДж/моль·К при 298 К в диапазоне статистических вероятностей  $0 \div 1$  при рассмотрении системы как квазиравновесной ( $M-Rn$ ) уменьшается соответственно:  $42,9 \div 40,8; 43,1 \div 41,0$ ; кДж/моль. В то же время расчеты энтальпии адсорбции для этих углей показывают, что в диапазоне относительных давлений  $p/p_s = 0 \div 1$ , соответственно,  $\Delta H = -42,4 \div -21,2; -47,7 \div -23,7$  кДж/моль. Затем вычисляется свободная энергия Гиббса  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ .

Мы установили, что адсорбционно-термодинамическое поведение нано-адсорбентов в газовой и жидкой фазах определяет термодинамический коэффициент  $T\Delta S$ . Результаты, полученные с использованием предложенного алгоритма расчета термодинамических функций, могут быть использованы для установления корреляций с основными энергетическими характеристиками аккумуляторных батарей и электрохимических емкостных накопителей энергии.

## Литература

- [1] Hui Shao, Yih-Chyng Wu, Zifeng Lin, Pierre-Louis Taberna, Patrice Simon. Nanoporous carbon for electrochemical capacitive energy storage Chem. Soc. Rev., 2020, 49, 3005–3039.
- [2] Makarevich N.A.. Gas–Liquid–Solid Interface, NArFU, Arkhangelsk, 2018), 411 p. [in Russian].
- [3] Makarevich N.A.. Nonideality Factor in the Thermodynamic Analysis of Real Polymer Solutions. Polymer Science, Series A, 2022. p.p. 128–144. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0965545X22020031>
- [4] A. Renyi, Probability Theory (North-Holland. Univ., Amsterdam, 1970).

## **ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КСЕРОГЕЛЕЙ МОЛИБДЕН-ВАНАДИЕВЫХ СИНЕЙ. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СОСТАВ ПОЛУЧАЕМЫХ ПРОДУКТОВ**

**Накисько Е.Ю., Касымова Л., Гаврилова Н.Н., Мячина М.А., Назаров В.В.**

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: 211739@muctr.ru*

Важнейшей задачей в области функциональных материалов является разработка гибких и масштабируемых подходов к получению нанодисперсных систем с заданными свойствами. Одним из перспективных классов наноразмерных кислородсодержащих соединений являются полиоксометаллаты (ПОМ) – кластерные структуры на основе переходных металлов, способные формировать устойчивые дисперсии. ПОМ используют в качестве катализаторов в реакциях окисления органических соединений, а также в качестве прекурсоров для синтеза высокоселективных катализаторов для реакции углекислотной конверсии метана [1]. Особый интерес представляют карбиды переходных металлов ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{W}_2\text{C}$ ,  $\text{V}_8\text{C}_7$ ), которые по своей каталитической активности сопоставимы с благородными металлами. При этом биметаллические карбиды по сравнению с монокарбидами демонстрируют более высокие показатели каталитической активности [2].

Золь-гель синтез успешно применяется для получения карбидов молибдена и бинарных карбидов молибдена-вольфрама с использованием в качестве прекурсоров ксерогелей молибденовых и молибден-вольфрамовых синей. Преимуществами метода является: низкая температура образования карбидов и гибкость проведения реакции, что позволяет получать карбиды различных модификаций. Данный метод позволяет получать продукты с бидисперсной пористой структурой и высокой площадью удельной поверхности, что делает их востребованными катализаторами высокотемпературных реакций [1,3].

Известно, что карбиды молибдена и ванадия образуют соединения разной стехиометрии, где химический и фазовый состав ( $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ ,  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ ,  $\eta\text{-MoC}$ ,  $\text{V}_2\text{C}$ ,  $\text{VC}$ ,  $\text{V}_8\text{C}_7$ ) определяется температурой обжига и мольным соотношением углерода и металлов. Необходимым в таком случае является определение влияния этих параметров на формирование карбидов Mo-V, полученных термическим разложением ксерогелей молибден-ванадиевых синей.

Целью данной работы является исследование влияния термической обработки ксерогелей молибден-ванадиевых синей на состав и свойства получаемых продуктов.

В работе производился синтез золей молибден-ванадиевых синей путем восстановления аскорбиновой кислотой растворов  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  и  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  в кислой среде ( $\text{pH} = 2$ ). Дисперсии с различным мольным соотношением металлов  $[\text{Mo}]:[\text{V}]$ : 90:10, 80:20, 50:50 и 20:80 получали при варьированном мольном соотношении  $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]:[\text{Mo}+\text{V}]$  от 0,2 до 1,0. Полученные золи подвергались сушке при комнатной температуре до формирования ксерогелей.

По данным термогравиметрического анализа ксерогелей установлено наличие эндотермического эффекта в области 115 °С и 240 °С, соответствующие удалению кристаллизационной и адсорбированной воды. Эндотермический эффект при достижении ~370 °С соответствует разложению аскорбиновой кислоты и хлорида аммония. Эндотермический эффект в области ~740 °С соответствует образованию  $\text{Mo}_2\text{C}$ . При достижении температуры ~950 °С появляется экзотермический эффект, свидетельствующий об образовании карбида ванадия [4].

Результаты рентгенофазового анализа образцов показали, что образование карбидов происходит через стадию образования  $\text{VO}_2$  и  $\text{MoO}_2$ , при этом формирование карбидов возможно при мольном соотношении  $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]:[\text{Mo}+\text{V}]$  более 0,6 и температуре прокаливания выше 950 °С в инертной среде.

## Литература

- [1] Gavrilova N.N., Myachina M.A., Nazarov V.V., Skudin V.V. // *Nanomaterials*. 2021. Vol. 11, № 4. P. 1-14.
- [2] Miao X., Pi C., Gao B., Zhang X., Qin P., Huo K., Peng X., Chu P. K. // *Nano Energy*. 2019. Vol. 60. P. 520-526.
- [3] Н. Н. Гаврилова, М. Д. Баженова, М. А. Мячина, В. В. Назаров // *Неорганические материалы*. 2022. Т. 58. № 5. С. 521-529.
- [4] Zhao Z., Zuo H., Liu Y., Song W., Mao S., Wang Y // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009. Vol. 27. P. 971-975.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ $MoB_{5-x}$ И $CrB_4$**

**Радина А.Д., Квашнин А.Г.**

*Сколковский институт науки и технологий, Россия, Москва,  
E-mail: Aleksandra.Radina@skoltech.ru.*

На данный момент множество российских учёных сосредоточенно на изобретении нового отечественного катализатора, с целью осуществления импортозамещения с опережением. Предполагается, что по эффективности такой катализатор станет аналогом имеющимся, но при этом будет дешевле, так как в его состав не будет входить благородных или редкоземельных металлов, составляющих основу большинства традиционных промышленных катализаторов.

Перспективными материалами для создания подобного катализатора являются бориды переходных металлов. На данный момент показана их эффективность в ходе самых различных каталитических процессов [1], таких как преобразование водорода (HER), восстановление кислорода (ORR) и  $CO_2$  ( $CO_2RR$ ), преобразование кислорода (OER) в электрокаталитическое восстановление азота до аммиака. При том, каталитическая активность соединений в ряду боридов возрастает с увеличением концентрации бора в соединении [2]. Таким образом, наиболее перспективными с точки зрения катализа являются высшие бориды переходных металлов.

В более ранних работах, посвящённых данной тематике, было проведено комплексное исследование каталитической активности высшего борид вольфрама ( $WB_{5-x}$ ). В ходе исследования адсорбционных свойств поверхностей данного соединения было выявлено, что борная подрешётка принимает активное участие во всех адсорбционных и каталитических процессах, происходящих на поверхности [3]. Также была теоретически предсказана эффективность данного катализатора для различных реакций окисления, реакции восстановления  $CO_2$  и получения водородного топлива, как в ходе разложения воды, так и в ходе разложения аммиака.

В дальнейшем полученные данные были подтверждены экспериментально в совместной работе с учёными из Института катализа им. Борескова СО РАН и Томского политехнического университета [4]. Показано, что в ходе фотокаталитического восстановления  $CO_2$  каталитическая активность  $WB_{5-x}$  сопоставима с каталитической активностью Pt, а в ходе получения  $H_2$  из водного раствора этанола выход продукта при нанесении  $WB_{5-x}$  возрастает примерно в 20 раз.



Так как  $WB_{5-x}$  является наиболее инертным среди высших боридов переходных металлов, было сделано предположение, что высшие бориды молибдена ( $MoB_{5-x}$ ) и хрома ( $CrB_4$ ) будут обладать более высокой каталитической активностью.

Так как на момент начала исследования была известна только кристаллическая структура  $MoB_{5-x}$  и  $CrB_4$ , необходимо было установить стабильные поверхности данных соединений. В случае  $MoB_{5-x}$  для рассмотрения были выбраны высокосимметричные кристаллографические направления (001), (010), (100), (110), (101), (111), (130) и (201). В случае  $CrB_4$ , обладающего более низкой симметрией, были выбраны направления (001), (010), (011), (100), (110), (101), (201). В некоторых направлениях было сформировано по два образца – с преимущественным содержанием бора на поверхности и с большим количеством атомов металла, с целью выявления среди них наиболее энергетически выгодных. С целью выявления стабильных плоскостей, в программе VESTA из структур  $MoB_{5-x}$  и  $CrB_4$  были получены образцы шириной 8–12 Å с вакуумом 10 Å сверху и снизу, соответственно.

В дальнейшем при помощи VASP была проведена релаксация полученных поверхностей и рассчитаны их энергии Гиббса. Рассчитанные поверхностные энергии были использованы для построения Вульфа с помощью библиотеки Python WulffPack с целью выявления наиболее стабильных граней кристаллов  $MoB_{5-x}$  и  $CrB_4$ . Для  $MoB_{5-x}$  такими гранями оказались Mo-(101), Mo-(100), Mo-(001) и Mo-(010), при том наибольшие по площади из них Mo-(101) и Mo-(010). Для  $CrB_4$  наиболее стабильными являются поверхности Cr-(011) и Cr-(110).

Исследование адсорбционных свойств поверхностей  $MoB_{5-x}$  показало перспективность использования данного катализатора для различных реакций окисления, процесса разложения воды с целью получения водородного топлива и восстановления  $CO_2$ . Также стоит отметить, что на поверхности  $MoB_{5-x}$  происходит диссоциация молекул  $N_2O$ ,  $SO_2$  и  $H_2S$  – токсичных газов, входящих в состав промышленных выбросов множества предприятий химической и целлюлозно-бумажной промышленности.

Исследование адсорбционных свойств поверхностей  $CrB_4$  показало перспективность использования данного катализатора для различных реакций окисления и процесса получения водорода путём разложения аммиака. Аналогично  $MoB_{5-x}$ , на поверхностях  $CrB_4$  происходит диссоциация молекул  $N_2O$ ,  $SO_2$  и  $H_2S$ .

Таким образом, в ходе данного исследования были выявлены стабильные поверхности  $MoB_{5-x}$  и  $CrB_4$  и рассмотрены их адсорбционные свойства. Согласно полученными данным, каталитические свойства рассматриваемых соединений существенно отличаются от рассмотренного ранее  $WB_{5-x}$ , и их предполагаемая каталитическая активность превосходит каталитиче-



скую активность  $WB_{5-x}$ , что будет установлено в ходе дальнейших расчётов энергетических барьеров реакций на поверхностях рассматриваемых соединений.

Работа выполнена при поддержке РНФ, грант 24-23-00125.

### Литература

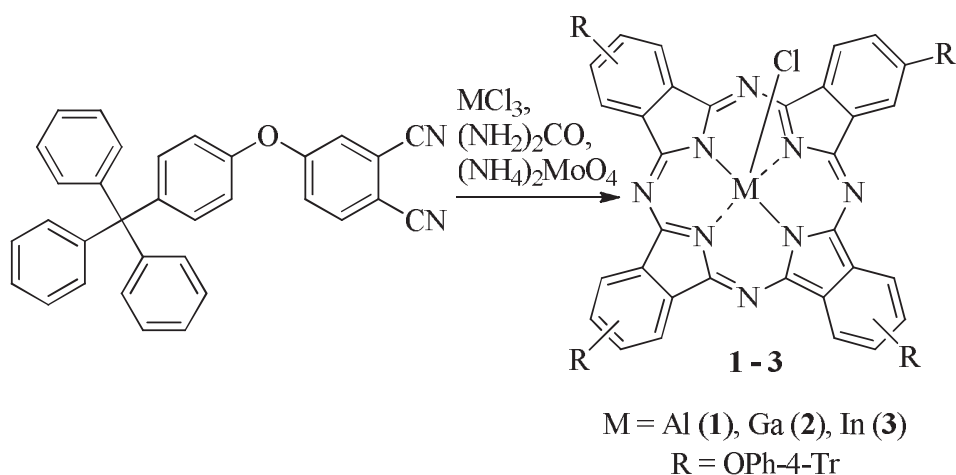
- [1] Fan M., Liang X., Li Q., Cui L., He X., Zou X. Boron: A key functional component for designing high-performance heterogeneous catalysts//Chinese Chemical Letters, 2023, T. 34, Boron, N 1, C. 107275.
- [2] Gupta S., Patel M.K., Miotello A., Patel N. Metal Boride-Based Catalysts for Electrochemical Water-Splitting: A Review//Advanced Functional Materials, 2020, N 30, C. 1906481.
- [3] Radina A.D., Baidyshev V.S., Chepkasov I.V., Matsokin N.A., Altalhi T., Yakobson B.I., Kvashnin A.G. Theoretical study of adsorption properties and CO oxidation reaction on surfaces of higher tungsten boride//Scientific Reports, 2024, Vol. 14, No. 1, P. 12788.
- [4] Yu. Kurenkova A., Radina A.D., Baidyshev V.S., Povalyaev P.V., Aidakov E.E., Yu. Gerasimov E., Mishchenko D.D., Zhurenok A.V., Ya. Pak A., Kozlova E.A., Kvashnin A.G. Photocatalytic H<sub>2</sub> generation and CO<sub>2</sub> reduction by WB<sub>5-x</sub> cocatalyst of TiO<sub>2</sub> catalyst//Applied Surface Science, 2024, T. 661, C. 160095.

## СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ АЛЮМИНИЯ, ГАЛЛИЯ И ИНДИЯ С ТЕТРА(ТРИТИЛФЕНОКСИ)ФТАЛОЦИАНИНОМ

**Румянцева Т.А., Галанин Н.Е., Новиков Р.А.**

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, Иваново, [nik-galanin@yandex.ru](mailto:nik-galanin@yandex.ru)

Известно, что металлокомплексы фталоцианинов могут обладать каталитической активностью в процессах электровосстановления кислорода. В таком качестве чаще всего используются комплексы кобальта, меди и железа, т.е. переходных металлов. Информация о каталитических свойствах комплексов непереходных металлов в литературе крайне ограничена. В этой связи, в данной работе нами изучены электрохимические и электрокаталитические свойства комплексов алюминия (1), галлия (2) и индия (3) с тетра(триметилфенокси)фталоцианином. Комплексы были получены в соответствии со следующей схемой;



Состав и строение соединений 1–3 подтверждены методами масс-спектрометрии, электронной, колебательной и ЯМР спектроскопии.

Электрохимия и электрокатализ изучались методом циклической вольтамперометрии. Измерения проводились в стеклянной трехэлектродной термостатируемой электрохимической ячейке. Установлено, что циклические вольт-амперные кривые, полученные для электродов, модифицированных металлокомплексами, полученные в результате измерений в атмосфере аргона содержат по одному катодному и анодному максимуму, соответствующим процессам окисления–восстановления макроциклического лиганда. При измерении в атмосфере кислорода на кривых появляется новый интенсивный максимум в области  $-0.36 \text{ В}$ , характеризующий процесс реакции восстановления кислорода (РВК) на первой стадии ( $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{HO}^{2-} + \text{OH}^-$ ). Дальнейшее электровосстановление происходит до пероксида водорода на второй стадии РВК ( $\text{HO}^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = 3\text{OH}^-$ ).

Исследования показали, что все комплексы проявляют электрокаталитический эффект, наибольшим обладают комплексы с алюминием и индием.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант № FZZW-2024-0004).*

## **ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ И УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА С РАЗВИТЫМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ**

**Румянцев Р.Н., Строганова Т.Е., Павлова Н.С., Гордина Н.Е.,  
Папулова Э.Л., Le Thi Mai Huong, Dang Tran Tho**

*Румянцев Р.Н., Строганова Т.Е., Павлова Н.С., Гордина Н.Е. - ФГБОУ  
ВО «Ивановский государственный химико-технологический универси-  
тет», Россия, Иваново, e-mail: rnr86@ya.ru.*

*Le Thi Mai Huong, – Вьетнамский институт атомной энергии, Вьет-  
нам, Ханой.*

*Dang Tran Tho – Ханойский университет науки и технологии, Вьет-  
нам, Ханой.*

В настоящее время катализаторы на основе оксида железа широко применяются в различных производственных процессах. Они используются при производстве аммиака, восстановления оксидов азота в выхлопных газах дизельных двигателей, пиролизе биомассы и др. Эффективность работы таких катализаторов и их физико-химические свойства зависят от различных факторов, основным из которых является метод синтеза.

Актуальной задачей является поиск альтернативных источников сырья для производства катализаторов, включая переработку промышленных отходов. В частности, железоксидные шламы, образующиеся при производстве органических красителей, содержат значительное количество оксидов и гидроксидов железа, которые могут быть использованы для создания катализаторов. Это не только расширяет сырьевую базу, но и способствует решению экологических проблем, связанных с утилизацией токсичных отходов.

В качестве источника оксида железа использовался железоксидный порошок, образующийся в качестве отхода при производстве органических красителей. В работе рассмотрены 2 метода обработки железосодержащего порошка: механохимическая активация и ультразвуковая обработка в растворе щавелевой кислоты.

Механохимическая активация проводилась в ролико-кольцевой вибрационной мельнице VM-4. Диаметр размольной камеры составлял 98 мм, а

общий объем камеры – 0.302 л. Частота колебаний составляла 930 мин<sup>-1</sup>, амплитуда – 10 мм. Суммарная масса мелющих тел (ролик и кольцо) – 1194 г, масса загружаемого материала – 50 г. Мелющие тела и рабочие органы мельницы изготовлены из стали. Ультразвуковая обработка осуществлялась с использованием ультразвукового генератора И-10 с частотой 22 400 Гц в течение 60 мин. В мольном соотношении образца шлама и 25%-ного раствора щавелевой кислоты 1:4. Проведены исследования полученного оксида железа методами: энергодисперсионного анализа, рентгеноструктурного анализа, мессбауэровской спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота. Изучены физико-химические характеристики исходного материала и образцов после различных видов обработки.

Результаты исследования демонстрируют возможность эффективного преобразования отходов в функциональные катализаторы с регулируемыми характеристиками, что открывает перспективы для их использования в промышленных процессах. Выявлено, что механохимическая активация – комбинированная обработка, включающая ультразвуковое растворение в щавелевой кислоте с последующим прокаливанием при 425 °С, обеспечивает наилучшие физико-химические характеристики материала. В результате формируется высокодисперсный  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с развитой удельной поверхностью (52.5 м<sup>2</sup>/г) и мезопористой структурой, что критически важно для каталитической активности. Механохимическая обработка позволяет регулировать дисперсность и пористую структуру оксидов железа. Оптимальное время активации (15–30 мин) увеличивает удельную поверхность до 21.1 м<sup>2</sup>/г, однако дальнейшая обработка приводит к агрегации частиц и снижению эффективности.

Установлено, что ключевыми фазами, определяющими каталитическую активность, являются  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и магнетит (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Их соотношение можно контролировать за счёт параметров обработки, что открывает возможности для целенаправленного синтеза катализаторов под конкретные промышленные процессы, такие как конверсия СО или пиролиз биомассы.

Полученные материалы демонстрируют потенциал для использования в катализе, включая процессы конверсии монооксида углерода и переработки органических отходов путем каталитического пиролиза и др.. Дальнейшие исследования могут быть направлены на модификацию оксидов железа промоторами для повышения их активности и селективности и их исследование в процессе пиролиза биомассы.

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2024-481.*

# **ХЕМОИНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ КИНЕТИКИ ФОТОДЕСТРУКЦИИ КИСЛОТНЫХ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ, СОРБИРОВАННЫХ НАТУРАЛЬНЫМИ И СИНТЕТИЧЕСКИМИ ВОЛОКНАМИ**

**Телегин Ф.Ю.<sup>1</sup>, Никифорова Т.Е.<sup>1</sup>, Жан Д.Х.<sup>2</sup>, Пряжникова В.Г.<sup>2</sup>**

*<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Россия, Иваново, E-mail: f.telegin@mail.ru*

*<sup>2</sup>Уханьский текстильный университет, Китай, Ухань*

Исследование фотодеструкции азосоединений актуально при разработке светостойких красителей и пигментов для текстильной, полиграфической и высокотехнологичной промышленности — от фотографии до фотоники. Представляет интерес сравнительный анализ поведения красителей в водном растворе и различных сорбентах, таких как натуральные (шерсть, хлопок) и синтетические волокна (полиамид). В рамках настоящего исследования применялся хемоинформационный подход, основанный на декомпозиции молекул на подструктурные фрагменты и оценке их влияния на реакционную способность красителей под действием света и окислителей в гомогенных и гетерогенных условиях. Фрагменты молекул определялись с использованием алгоритма И.И. Баскина и соавторов (МГУ), а также на основе SMARTS-дескрипторов с последующим регрессионным анализом, позволяющим выделить наиболее значимые фрагменты для характеристики реакционной способности молекул [1, 2].

На первом этапе работы был проведен анализ экспериментальных данных, характеризующих фотодеструкцию 22 соединений, основных, кислотных и прямых красителей, и их констант скорости фотодеструкции первого порядка под действием УФ-излучения в водном растворе. Результаты показали, что скорость фотодеструкции азосоединений зависит от электронной плотности, локализованной на  $\pi$ -сопряженных системах, а также от наличия функциональных групп, таких как гидроксильные и сульфогруппы. Например, фрагменты с полициклическими структурами (бензол, нафталин) способствуют увеличению скорости разрушения за счет делокализации электронов, что делает молекулу более уязвимой для атаки синглетного кислорода. Гидроксильная группа в орто-положении к азогруппе повышает электронную плотность на азосвязи, что увеличивает реакцион-

ную способность соединения. Сульфогруппы, напротив, снижают скорость фотодеструкции благодаря электроноакцепторному эффекту и возможной стерической защите.

Следующий этап работы включал в себя анализ светостойкости семейства из 220 кислотных азокрасителей и выявление общих черт между процессами деструкции в растворе и структуре волокна. Так, сопоставление данных по скоростям фотодеструкции в водном растворе и светостойкости окрасок шерстяного волокна выявило удовлетворительную корреляционную связь:

$$\text{Светостойкость (ISO)} = -1.686 - 2.381 \times \lg(k_1, \text{мин}^{-1}), R = 0.77.$$

Эта корреляция указывает на частичное подобие механизмов разрушения в гомогенной и гетерогенной средах. Такая связь позволяет использовать данные по растворам для прогнозирования поведения красителей в волокнистых материалах.

Более детальное сопоставление с результатами исследования фотодеструкции азокрасителей в шерстяном волокне с использованием метода фрагментов подтверждает сходство с полученными ранее данными для водного раствора. Гидроксильные группы, особенно в ортоположении к азосвязи, способствуют снижению светостойкости в натуральных волокнах. Сульфогруппы обеспечивают защиту молекул от окисления, особенно в синтетических волокнах. Полициклические системы, такие как нафталин и его производные, повышают чувствительность красителя к свету, независимо от типа волокна.

Таким образом, хемоинформационный анализ позволяет не только выявить ключевые структурные фрагменты, контролирующие скорость фотодеструкции, и их вклад в реакционную способность молекул, но и предложить рекомендации по модификации молекул красителей с целью повышения их светостойкости. В частности, весьма обоснованным является выявление фрагментов, содержащих сульфогруппы, как это реализуется в современных активных красителях на основе 3,6-дисульфонафталина.

В дальнейших исследованиях планируется провести анализ устойчивости окрасок волокон различной природы, окрашенных прямыми и активными красителями, в процессах фотохимической и окислительной деструкции под действием реагентов, способных генерировать активный кислород.

*Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема №FZZW-2024-0004)*

## Литература

- [1] *Ran, J., Pryazhnikova, V.G., Telegin, F.Y.* Chemoinformatics Analysis of the Colour Fastness Properties of Acid and Direct Dyes in Textile Coloration // *Colorants* 2022. V. 1. No. 3. P. 280–297. <https://doi.org/10.3390/colorants1030017>.



- [2] *Telegin, F. Y., Malanker, J.V., Ran, J. et al.* 9 - Innovations in dyes and chemoinformatics approach // Sustainable Innovations in the Textile Industry: The Textile Institute Book Series, Paul, R., Gries, T., Eds. Woodhead Publishing, 2024. P. 217–254. ISBN 978-0-323-90392-9.

## **МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ – ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ В ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

**Макаров С.В., Макарова А.С., Найденко Е.В.**

*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Россия; e-mail makarov@isuct.ru.*

Представлены результаты исследований процессов синтеза металлоорганических каркасных соединений (МОКС) и их использования в пищевых технологиях в качестве адсорбентов, сенсоров, компонентов упаковочных материалов, стабилизаторов [1,2]. Подробно рассмотрены процессы адсорбции примесных веществ в жиросодержащих материалах, в частности, растительных маслах [3,4]. Обсуждены преимущества использования МОКС для очистки растительных масел (подсолнечного, арахисового, тыквенного и других) от свободных жирных кислот и перекисных соединений. Рассмотрено влияние природы металла и кислот, на основе которых синтезированы МОКС, на характеристики процессов адсорбции. Показано, что наибольшие перспективы использования в пищевой промышленности имеют металлоорганические каркасные соединения на основе биометаллов, в частности, кальция. Характеристики процессов адсорбции свободных жирных кислот и перекисей сопоставлены с параметрами адсорбции красителей металлоорганическими каркасными соединениями.

### **Литература**

- [1] *Sani M.A., Jahed-Khaniki G., Shariatifar N., Khezerlou A., Abedini A., Rezvani-Ghalhari M., Hassani S., Tavassoli M., McClements D.J.* // ACS Food Sci. Technol. 2024. Vol. 4. P. 2272-2300.
- [2] *Magri A., Petriccione M., Gutierrez T.J.* // Food Chem. 2021. Vol. 354. 129533.
- [3] *Vlasova E.A., Yakimov S.A., Kudrik E.V., Makarov S.V.* // Food Chem. 2016. Vol. 190. P. 103-109.
- [4] *Власова Е.А., Найденко Е.В., Кудрик Е.В., Макаров С.В., Макарова А.С.* // Масложировая промышленность. 2014. № 5. С. 14-17.

## **СИНТЕЗ $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ CO**

**Смирнова А.А., Овчинников Н.А., Долотов Г.О., Морохова Е.С.,  
Строганова Т.Е., Румянцев Р.Н.**

*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Россия, Иваново, rnr86@ya.ru*

Развитие современной химической промышленности невозможно без использования катализаторов. Они являются неотъемлемой частью почти каждого химического процесса. Катализаторы могут не только снижать время протекания реакции, но и позволять проводить процесс при более низких давлениях и температуре, что также положительно сказывается на аппаратном оформлении и технико-экономических показателях процесса.

Производство и разработка катализаторов является сложнейшим технологическим процессом и одной из наиболее наукоемких подотраслей мировой химической промышленности. В связи с развивающимся в последнее время импортозамещением, постоянно ведутся работы по усовершенствованию уже существующих катализаторов для крупнотоннажных процессов и разработке новых [1].

Катализаторы на основе оксидов меди, цинка и алюминия широко применяются в химической технологии на стадиях синтеза, разложения и паровой конверсии метанола [2]. Кроме того они используются при конверсии монооксида углерода водяным паром в производствах аммиака и водорода [3], а также в других процессах [4].

Целью работы является разработка основ технологии получения  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатора на основе исследований взаимосвязи метода получения, физико-химических свойств и структуры с их активностью и селективностью в процессах переработки синтез-газа.

Синтез катализаторов проводили, используя три разных метода получения катализатора: осаждение, механохимическую активацию и оксалатную технологию. С помощью современных методов исследования таких как рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция/десорбция азота, и других методов анализа, были изучены физико-химические характеристики  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  композитов.

Одним из основных параметров, изучаемых в работе, являлась величина площади удельной поверхности. На основании полученных данных из каждой серии образцов выбирался один наилучший для дальнейшего исследова-

ния. Наибольшими значениями данного показателя среди всех синтезированных образцов обладал  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  композит, синтезированный по оксалатной технологии. Данный катализатор сравнили с промышленным аналогом. Основные физико-химические характеристики приведены в таблице 1.

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики катализатора

Образец	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Суммарный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{Cu}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Фаза, принадлежащая пику ( $2\theta = 30-40^\circ$ )	$D_{\text{окр}}, \text{ \AA}$	Дисперсность меди, %	Размер частиц меди, нм
Полученный по оксалатной технологии	140	0.142	95	ZnO	70	15	5
				CuO	50		
НТК-10 [5]	74	0.160	–	CuO	105	–	–

В работе был получен  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатор обладающий характеристиками на уровне либо превышающими промышленный аналог. По совокупности всех полученных данных использовать синтезированный катализатор представляется возможным в различных процессах переработки углеводородного сырья.

*Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования ФГБОУ ВО «ИГХТУ».*

*Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004).*

## Литература

- [1] Шангареева А.З., Журавлева М.В., Климентова Г.Ю., Аль Мобарак Х.М., Кузьков И.А. Технологические перспективы Импортозамещения в нефтегазохимическом комплексе // Южно-Сибирский научный вестник. – 2022. №. 2. (42). – С. 77.
- [2] Матеос-Педреро С., Сильва У., Пахекко Танака Д.А., Лигуори С. Катализаторы  $\text{CuO}/\text{ZnO}$  для паровой конверсии метанола. Роль степени полярности и площади поверхности подложки // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. 2019. - №. 19-21. – С. 45–60.
- [3] Ильин А.А., Бабайкин Д.В., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. Проблемы низкотемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром в водород в производстве аммиака // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56. – №.12. – С. 3–14.
- [4] Сальников А.В., Яшник С.А., Исмагилов З.Р. Окислительная очистка от сернистых соединений углеводородного топлива на оксидных катализаторах //Современные проблемы телекоммуникаций. – 2023. – С. 79–83.
- [5] Круглова М.А., Ярошенко М.П., Антонюк С.Н., Голосман Е.З. Катализаторы для процесса получения водородного топлива // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 6. С. 22–25.

# **ОПРЕДЕЛЕНИЕ АДсорбЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СИСТЕМ ХРАНЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА В УСЛОВИЯХ БЛИЗКИХ К ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМ**

**Курбатов Н.С., Прибылов А.А., Мурдмаа К.О.**

*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук, Российская Федерация, 119071 Москва, Ле-  
нинский просп., 31, корп. 4.*

*E-mail: kurbatovns@list.r*

Технические системы и устройства хранения природного газа на основе адсорбционных взаимодействий в условиях характерных значений, соответствующих закритическим областям изменения термодинамических параметров газа, продолжают активно внедряются в различных отраслях. Экспериментальная проверка адсорбционных процессов в условиях близких к эксплуатационным является фундаментом для получения точных, воспроизводимых и обоснованных данных. Являясь перспективной технологией, адсорбционный способ хранения метана способствует снижению негативного воздействия транспорта на окружающую среду и повышению его экономической эффективности.

Для разработки устройств хранения природного газа в адсорбированном состоянии необходимо иметь надежные экспериментальные данные по адсорбции метана в широком интервале параметров термодинамического равновесия.

## **Материалы и методы**

Исследования процесса адсорбции метана на промышленном адсорбенте проводились в лабораторных условиях с применением экспериментальной установки объемно-весового метода измерения адсорбции газов в широком диапазоне давлений (до 40 МПа) при четырех температурах [1]: 303 К, 313 К, 323 К, 333 К.

Для проведения экспериментальных работ в адсорбере-аккумуляторе был помещен адсорбент Каусорб-ВА насыпной плотностью 400 кг/м<sup>3</sup>, который представляет из себя микропористый промышленный углеродный адсорбент, с текстурой унаследованной от структуры исходного сырья.

## **Основные уравнения адсорбции**

Полученные экспериментальные данные применялись для расчета изотермы адсорбции полного содержания  $a(P, T)$  по уравнению [2]:

$$a(P, T) = \Gamma(P, T) + \rho_g(P, T) \cdot W = \\ = \frac{\left[ m(P, T) - \rho_g(P, T) \left( V_{amp} - \frac{m_{ads}}{\rho_{ads}} \right) \right]}{m_{ads}} + \rho_g(P, T) \cdot W \quad \#(1)$$

где  $\Gamma(P, T)$  – избыточная изотерма адсорбции, г/г;  $m(P, T)$  – масса газа взвешенная при данных  $P$  и  $T$ , г;  $\rho_g(P, T)$  – плотность равновесной газовой фазы, которую вычисляли по  $PVT$ -данным, г/см<sup>3</sup>;  $V_{amp}$  – объем пустой ампулы, см<sup>3</sup>;  $m_{ads}$  – масса откаченного адсорбента (при 473 К), г;  $\rho_{ads} = 2,193$  г/см<sup>3</sup> – плотность адсорбента, определенная методом гелиевой пикнометрии;  $W$  – адсорбционный объем, определённый на основании теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ).

Для аппроксимации рассчитанных изотерм адсорбции полного содержания (Рис. 1А)) использовали уравнение адсорбции Бакаева, полученное методом статистической термодинамики [3]:

$$a(P, T) = K_0 \cdot \frac{(K_1 \cdot P + 2 \cdot K_2 \cdot P^2 + \dots n \cdot K_n \cdot P^n)}{(1 + K_1 \cdot P + K_2 \cdot P^2 + \dots K_n \cdot P^n)} \quad \#(2)$$

где  $K_i$  – коэффициенты, определялись методом нелинейной регрессии (методом Ньютона).

Для определения изостерической теплоты адсорбции использовалась формула Бакаева [4], которая наиболее полно отражает энергетику процесса адсорбции. Помимо членов учитывающих неидеальность газовой фазы и крутизны наклона изостер  $[\partial \ln P / \partial (1/T)]_a$ , в это уравнение входят члены характеризующие адсорбционную  $\left( \frac{\partial V(a)}{\partial a} \right)_T / V_g$  и температурную  $\left( \frac{\partial V(a)}{\partial T} \right)_a$  деформации, а так же член учитывающий форму изотерм  $(\partial P / \partial a)_T$ :

$$q_{st} = -RZ \left( \frac{\partial (\ln P)}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} \right)_a \left\{ 1 - \frac{\left( \frac{\partial V(a)}{\partial a} \right)_T}{V_g} \right\} - \left( \frac{\partial P}{\partial a} \right)_T \left[ V(a, T) - T \left( \frac{\partial V(a)}{\partial T} \right)_a \right] \quad \#(3)$$

где  $Z$  – коэффициент сжимаемости равновесной газовой фазы при давлении  $P$  температуре  $T$ ;  $R$ , (Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) – универсальная газовая постоянная;  $V_{gas}$  – объем газовой фазы,  $V(a)$  – объем адсорбента,  $V(a, T)$  – объем скелета и адсорбционный объем ( $W$ ).

Однако, ввиду малого вклада в теплоту адсорбции газов на различных углеродных адсорбентах, деформационными членами можно пренебречь. Тогда уравнение (4) принимает вид:

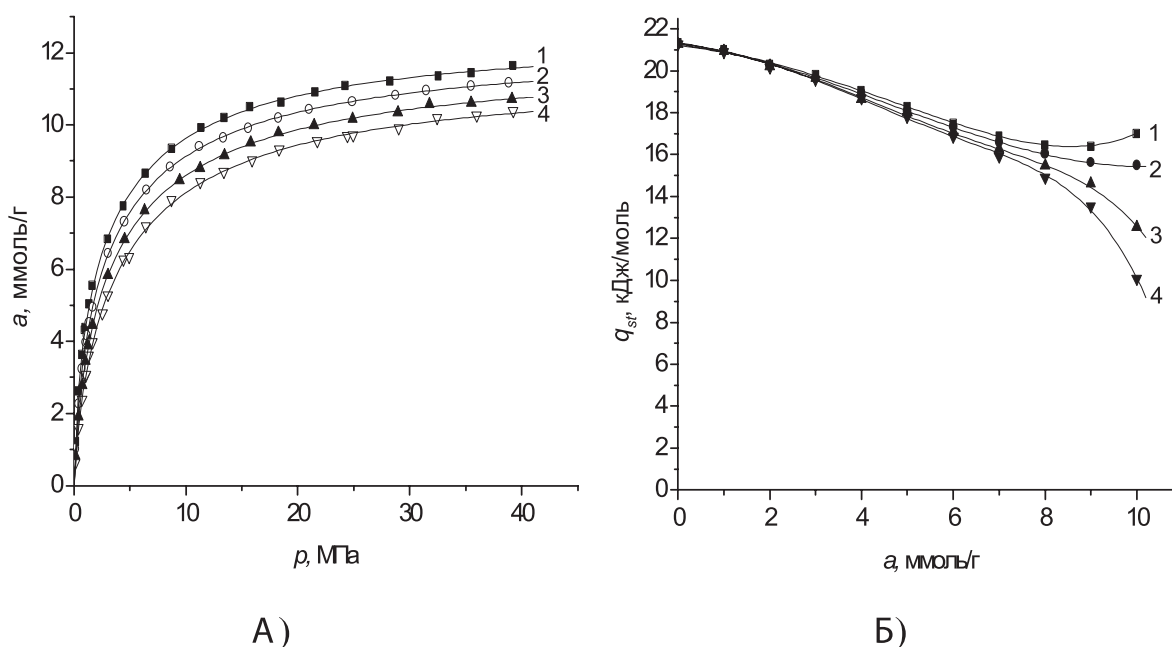
$$q_{st}(a, T) = -RZ \left[ \frac{\partial \ln P}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} \right]_a - \left( \frac{\partial P}{\partial a} \right)_T W \# (4)$$

Как показано в работах, например [5] следует использовать только адсорбционный объем ( $W$ ).

Для определения начальных участков теплоты адсорбции используется уравнение теплоты адсорбции на основе константы Генри [6]:

$$q_0(a, T) = RZ \left[ \frac{\partial \ln K_H}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} \right] - \frac{1}{K_H} W \# (5)$$

где  $K_H = \left( \frac{\partial a}{\partial P} \right)_{P \rightarrow 0}$  – константа Генри



**Рис. 1.** Изотермы адсорбции (А) и изостерические теплоты (Б) адсорбции метана на Каусорб-ВА при 303К (1), 313К (2), 323К (3), 333К (4)



### Выводы

Зависимость расчётной дифференциальной изостерической мольной теплоты адсорбции метана на адсорбенте Каусорб-ВА от температуры представлена на Рис. 1 Б). Максимальные значения приблизительно равны 21.0 кДж/моль и соответствуют начальным теплотам адсорбции. Эти теплоты характеризуют только энергию взаимодействия адсорбат—адсорбент, мало изменяясь под действием температуры. При дальнейшем увеличении заполнения, до 8 ммоль/г, наблюдается почти линейное снижение температуры адсорбции, связанное с последовательным заполнением пор молекулами адсорбата. А так как для пористой структуры адсорбента в области, имеющей закритические значения преобладают взаимодействия адсорбат-адсорбент, плавное изменение изостерических теплот свидетельствует о монопористости адсорбента [7]. В свою очередь при значениях  $a > 9$  ммоль/г выражено резкое снижение теплот, которое характеризует уменьшение адсорбционной активности в районе максимальных насыщений.

Так же стоит отметить, при расчете адсорбции газов в закритических областях, теплота адсорбции становится более зависима от формы и характера изотермы адсорбции. Так, вклад члена  $(\partial P / \partial a)_T$  при значении давления  $P=7$  МПа составляет  $\approx 11\%$ , а при значении  $P=29$  МПа достигает до 57 %.

### Литература:

- [1] Прибылов А.А., Калашиников С.М., и Серпинский В.В. «Исследование адсорбции азота на цеолите», Изв. АН СССР Сер. хим. 1990. №6.1233.
- [2] Pribylov A.A., Serpinski V.V., и Kalashnikov S.M. «Adsorption of gases by microporous adsorbent under pressures up to hundreds megapascals», *ZEOLITES*, т. 11, сс.846–849, 1991.
- [3] Бакаев В.А. // Dokl. Acad. Nauk SSSR, 1966. V. 167. P. 369–372.
- [4] Бакаев В.А. Дисс. д-ра физ.-мат. наук. МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 304 с., 1989.
- [5] Прибылов А.А. и Мурдмаа К.О. «Определение средней теплоты адсорбции газов по изотерме адсорбции при сверхкритических температурах и давлениях», Известия Академии Наук. Серия Химическая, вып. 5, сс. 849–856, 2017.
- [6] Прибылов А.А. и Мурдмаа К.О. «Адсорбция газов на полимерном адсорбенте MN-200 в области сверхкритических температур и давлений», Известия Академии наук. Серия химическая, вып. 11, сс. 2002–2008, 2019.
- [7] Pribylov A.A. и Murdmaa K.O. «Adsorption of n-alkanes on carbon adsorbents at high temperatures», *Russ Chem Bull*, т.72, вып. 5, сс.1107–1112, май 2023, doi:10.1007/s11172-023-3878-y.

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ «КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ – ЛОКАЛИЗАЦИЯ КИСЛОТНОГО ЦЕНТРА» В ЦЕОЛИТАХ ВЕТА С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ $^{27}\text{Al}$ ЯМР ВМУ**

**Касьянов И.А., Костюков И.А., Пец М.И.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Россия, Москва, E-mail: kasyanovia@my.msu.ru*

В настоящее время цеолиты являются наиболее перспективным классом катализаторов процессов нефтехимического синтеза благодаря своей уникальной кислотности и высокой термической устойчивости, экологичности, лёгкости регенерации. Кислотные центры Брёнстеда в цеолитах напрямую связаны с атомами алюминия в их структуре, которые могут располагаться в неэквивалентных кристаллографических тетраэдрических позициях (Т-позициях), различающихся углом Si-O-Al. Таким образом, возникает необходимость дифференцировать эти центры на поверхности не только по силе и локализации, но и по удельной каталитической активности в различных процессах превращения углеводородов. В задачи данной работы входило установление корреляции «каталитическая активность – локализация кислотного центра» в модельной реакции диспропорционирования толуола.

Специфика кристаллизации цеолитных структур заключается в том, что по одной и той же методике могут быть получены образцы с широким диапазоном изменения концентраций атомов Al в каркасе (отношение Si/Al), однако при этом объекты могут отличаться между собой по морфологии, текстурным характеристикам или обладать разным количеством точечных дефектов – силанольных групп различной природы и локализации. Для того, чтобы получить цеолиты с разным количеством кислотных центров, но не отличающихся другими характеристиками, была использована известная в литературе методика гидротермального синтеза во фторидной среде [1].

Серию пористых алюмосиликатов структурного типа beta синтезировали, варьируя содержание воды в исходном реакционном геле:  $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O} = 3.6, 5.6, 7.6, 9.6$  (далее образцы обозначены как Beta-3.6, Beta-5.6, Beta-7.6 и Beta-9.6, соответственно). Полученные объекты были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа, вклю-

чающих в себя РФА, СЭМ, низкотемпературная сорбция азота, рентгенофлуоресцентный спектральный анализ, а также термопрограммированная десорбция аммиака. Показано, что все объекты обладали одинаковыми морфологическими, структурными и текстурными характеристиками, но отличались кислотными свойствами (табл. 1), что далее было изучено с помощью многоквантовой спектроскопии ЯМР.

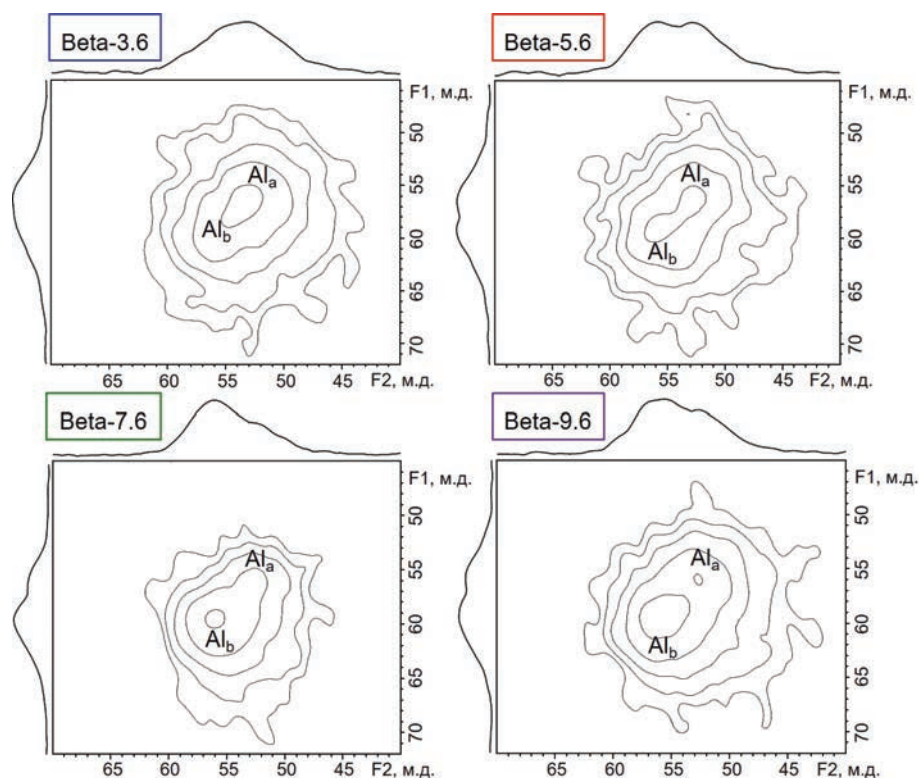
**Таблица 1.** Физико-химические характеристики объектов исследования

Образец	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$	Средний диаметр кристаллов, мкм	Si/Al	Общая кислотность (ТПД- $\text{NH}_3$ ), мкмоль/г	Концентрация сильных кислотных центров (ТПД- $\text{NH}_3$ ), мкмоль/г
Beta-3.6	0.19	1.4	$85 \pm 5$	$240 \pm 24$	$96 \pm 10$
Beta-5.6	0.19	1.6	$89 \pm 5$	$220 \pm 22$	$100 \pm 10$
Beta-7.6	0.20	2.2	$84 \pm 5$	$300 \pm 30$	$160 \pm 16$
Beta-9.6	0.20	5.0	$87 \pm 5$	$280 \pm 28$	$150 \pm 15$

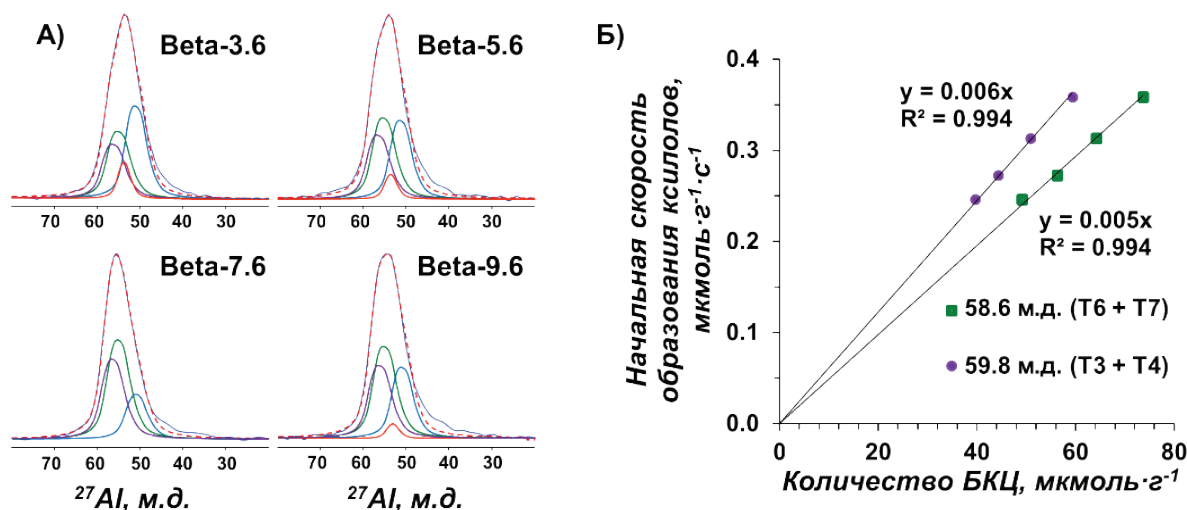
В двумерных спектрах  $^{27}\text{Al}$  ЯМР ВМУ синтезированных цеолитов присутствуют полосы  $\text{Al}^{\text{IV}}$  (рис. 1) в области 55 и 59 м.д. вдоль изотропного измерения (F1), соответствующие атомам алюминия, находящимся в различных неэквивалентных тетраэдрических позициях. Варьирование количества воды в реакционном геле приводит к разному распределению атомов Al по Т-позициям, хотя различия в химическом сдвиге довольно малы: в спектрах однозначно разрешены только два основных резонанса ( $\text{Al}_a$  и  $\text{Al}_b$ ).

Спектры ЯМР ВМУ на ядрах  $^{27}\text{Al}$  (рис. 2А) однозначно свидетельствуют о различном распределении атомов Al по неэквивалентным позициям в серии образцов. На основании литературных данных [2, 3], полученные спектры были разложены на 4 сигнала с  $\delta_{\text{iso}} = 54.3, 55.7, 58.6$  и  $59.8$  м.д., которые были отнесены к атомам Al в позициях T5 + T8 + T9, T1 + T2, T6 + T7 и T3 + T4, соответственно. Исходя из мольного отношения Si/Al в цеолитах, была проведена количественная оценка БКЦ для выделенных 4 групп активных центров.

Синтезированные цеолиты были испытаны в реакции диспропорционирования толуола ( $T = 320$  °С, МСПС =  $3 \text{ ч}^{-1}$ ). Установлена корреляция между начальной скоростью образования ксилолов и заселённостью атомов Al только в позициях T3 + T4 и T6 + T7, что говорит о реакционной способности данных типов центров (рис. 2Б).



**Рис. 1.** Двумерные спектры ЯМР ВМУ на ядрах  $^{27}\text{Al}$  для 4 образцов цеолита beta после их насыщения аммиаком



**Рис. 2.** А – Спектры ЯМР ВМУ на ядрах  $^{27}\text{Al}$  для 4 образцов цеолита beta и их разложение по компонентам, Б – зависимость начальной скорости образования ксилолов от количества активных кислотных центров Брёнстеда

Таким образом, использование спектроскопии ЯМР ВМУ на ядрах  $^{27}\text{Al}$  позволяет дифференцировать каталитические центры в цеолитном каркасе по силе и по активности в реакциях, протекающих именно на кислотных центрах Брэнстеда.

*Анализ фазового состава и морфологии образцов цеолитов beta выполнен при финансовой поддержке национального проекта «Наука и университеты».*

### Литература

- [1] *Cambor M.A., Corma A., Valencia S.* Synthesis in fluoride media and characterisation of aluminosilicate zeolite beta // *J. Mater. Chem.* 1998. Vol. 8. P. 2137–2145.
- [2] *Hu J.-Z., Wan C., Vjunov A., Wang M., Zhao Z., Hu M.-Y., Camaioni D.-M., Lercher J.-A.*  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR studies of HBEA zeolite at low to high magnetic fields // *J. Phys. Chem. C.* 2017. Vol. 121. P. 12849–12854.
- [3] *Vjunov A., Fulton J.-L., Huthwelker T., Pin S., Mei D., Schenter G.-K., Govind N., Camaioni D.-M., Hu J.-Z., Lercher J.-A.* Quantitatively Probing the Al Distribution in Zeolites // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136. P. 8296–8306.

## КАТАЛИЗАТОРЫ И АДСОРБЕНТЫ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ СЕРООЧИСТКИ ПРОИЗВОДСТВА АО «СКТБ «КАТАЛИЗАТОР»

**Чистяченко Ю.С., Смирнова М.В., Сакаева Н.С., Лопаткин С.В.**

*АО «СКТБ «Катализатор», Россия, Новосибирск  
E-mail: chistyachenko@catalyst.su*

Ужесточение требований по выбросам соединений серы делает актуальной задачу разработки эффективных промышленных катализаторов и адсорбентов отечественного производства.

Компания АО «СКТБ Катализатор» по собственным технологиям производит современные, усовершенствованные катализаторы как для основного процесса Клауса, а также катализаторы для очистки хвостовых газов процесса Клауса.

К основным катализаторам процесса Клауса относят – сферический активный оксид алюминия марки АОК-78-59, сферический оксид алюминия с крупными размерами гранул – катализатор активного опорного слоя АОК-78-61, сферический катализатор защитного слоя АОК-75-33, а также титановый катализатор АОК-75-46.



Для очистки хвостовых газов процесса Клауса мы предлагаем 2 типа катализаторов. Для процессов типа «СУПЕРКЛАУС» – катализатор АОК-75-44 М, для процессов типа SCOT- катализатор АОК-75-48.

Алюмооксидный катализатор АОК-78-59 характеризуются высокой удельной поверхностью 250–380 м<sup>2</sup>/г, высокой механической прочностью и оптимизированной пористой структурой. Опыт промышленной эксплуатации этого катализатора на металлургическом комбинате (в Норильске) и российских НПЗ в очень жестких условиях показал его высокую устойчивость к термическому и гидротермальному старению.

Сегодня на мировом рынке известны более 15 производителей титановых катализаторов Клауса. Все они производят катализаторы, содержащие не менее 85% мас. диоксида титана. Считается, что чем больше диоксида титана содержит катализатор, тем более эффективен его срок эксплуатации. Нашими исследованиями было установлено, что алюмо-титановая композиция, содержащая 70–75 % диоксида титана, является эффективным катализатором Клауса. Введение оксида алюминия в состав катализатора позволяет существенно улучшить прочность, термическую и гидротермическую стабильность, оптимизировать пористую структуру. Катализатор имеет успешный опыт эксплуатации на российских НПЗ. Типичный срок эксплуатации составляет 4 года.

Катализатор АОК-75-48 применяют для очистки хвостовых газов процесса Клауса восстановлением всех соединений серы (SO<sub>2</sub>, COS, CS<sub>2</sub>, сера) до сероводорода. Катализатор АОК-75-48 имеет несколько марок и может производиться в виде гранул разной геометрии, что позволяет гибко подобрать решение под потребности заказчика – в зависимости от температурной области эксплуатации и других технологических параметров. Катализатор имеет высокую активность в целевой реакции восстановления SO<sub>2</sub> до H<sub>2</sub>S, а также в реакциях гидролиза COS/CS<sub>2</sub> в широкой области температур от 200 °С до 320 °С. Катализатор по своим свойствам соответствует уровню известных в мире марок катализаторов для данного типа технологии.

Для очистки попутных нефтяных газов и удаления соединений серы из углеводородных потоков в процессах переработки нефти был разработан адсорбент сероводорода и меркаптанов АОК-75-52Б. По результатам испытаний адсорбента в процессе адсорбции сероводорода было показано, что продукт обладает высокой сероёмкостью в области температур 30-100 °С в среде углеводородного газа, а также эффективно работает в среде водородсодержащего газа (ВСГ) в области температур 30-300 °С. Адсорбент АОК-75-52Б был успешно испытан в промышленном процессе адсорбции меркаптанов в попутных нефтяных газах при температурах 35–45 °С, в также в процессе адсорбции сероводорода в среде ВСГ при температурах 10–40 °С.



## **КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПИРОЛИЗА**

**Косивцов Ю.Ю., Сульман М.Г., Луговой Ю.В., Молчанов В.П.**

*Тверской государственный технический университет, Россия, Тверь,  
e-mail: kosivtsov@science.tver.ru*

Разработка новых методов хранения энергии является задачей перво-степенной важности. Ряд исследователей предлагают в качестве решения этой проблемы использовать эндотермические реакции, при которых получают продукты, более энергоемкие, чем исходные вещества. В качестве таких реакций рассматриваются получение аммиака, синтез метана из  $\text{CO}_2$  и воды, электролиз воды с получением водорода. Полученные вещества могут легко храниться неограниченное время, как обычное органическое топливо и использоваться в качестве топлива при дефиците энергии.

Современные методы переработки отходов растительного происхождения в ценные химические продукты и возможность сочетания химических и термических стадий переработки при создании комплексной технологии переработки растительных отходов представляет большой научный интерес.

Увеличение эффективности термического воздействия связано с использованием каталитических систем. Каталитическая активность, селективность и стабильность являются главными параметрами при выборе каталитической системы. Проблемой всех используемых гетерогенных катализаторов пиролиза является их быстрая дезактивация в ходе процесса. Применение дорогостоящих цеолитных материалов в процессе переработки растительного сырья удорожает процесс и требует регенерации катализатора. Использование доступных и дешевых катализаторов на основе природных алюмосиликатов (в том числе глины) снижает себестоимость процесса и представляет большой научный и практический интерес.

Исследование процесса пиролиза вызывает пристальный интерес поскольку данный метод требует наименьших капитальных затрат среди множества вариантов промышленного исполнения существующих термических методов. Важным аспектом пиролиза является то, что все получаемые в процессе продукты могут использоваться для снижения энергоемкости проведения самого процесса. В частности, пиролизный газ может быть использован для подогрева реактора или сушки сырья при подготовке к стадии химической переработки в случае высокой исходной влажности сырья, а также выработки электрической энергии. Образующийся твердый угольный остаток может использоваться в качестве композитов, улучшающих

свойства почв, а также в качестве углеродных сорбентов, или в качестве угля при выплавке металлов или флюса при получении кремния.

Таким образом, термокаталитическая переработка сырья растительного происхождения с использованием каталитических систем на основе природных алюмосиликатов и переходных металлов является перспективным направлением научно-практических исследований, поскольку позволяет в рамках междисциплинарного подхода вовлечь отходы растительной биомассы в производство ценных для химической промышленности продуктов, углеродных материалов (сорбентов) и топлив.

Основным процессом, протекающим при пиролизе является крекинг – разрыв цепей органических соединений по связи  $-C-C-$ , а также полное или частичное отщепление функциональных групп с образованием различных неорганических и органических соединений – воды, водорода, аммиака, окиси и двуокиси углерода. Возможным способом, приводящим к снижению энергозатрат для осуществления процессов термообработки биогенного сырья с получением смеси горючих газов, может являться газификация, которая заключается в нагревании биотоплива с использованием продувки различными газами. Газификация традиционно осуществляется в реакторах с неподвижным или псевдоожиженным слоем с воздушным, кислородным, паровым дутьем или их комбинацией.

Из множества разработанных и предложенных катализаторов пиролиза в наибольшей степени исследованы метаванадат калия, оксид индия, оксиды кальция и магния, некоторые цеолиты (морденит, модифицированный никелем). Обнаружено, что щелочные катализаторы (карбонаты натрия, калия и др.) значительно повышают выход синтез-газа при газификации водяным паром в интервале температур 550-750 °С. Соли переходных металлов, хотя и проявляют высокую активность на начальной стадии реакции, дезактивируются в ходе процесса.

В предлагаемой работе рассмотрено каталитическое действие на процессы пиролиза торфа природных алюмосиликатов, таких как каолиновые и бентонитовая глины, глинистый мергель, а также синтетических цеолитов H-Beta-25 и H-MORD.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект 25-79-20018).*

## СОДЕРЖАНИЕ

**Фомкин А.А.**

АДСОРБЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ОБЕДНЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ  
СМЕСЕЙ ПРИРОДНОГО ГАЗА НА МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ  
АДСОРБЕНТАХ ..... 13

**Абдурахманова С.С., Зиядуллаев О.Э.**

СИНТЕЗ АЦЕТИЛЕНДИОЛОВ НА ОСНОВЕ 1-ФЕНИЛПРОПИН-2-ОЛА-1  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ  $\text{SAO}/\text{NH}_3/\text{ET}_2\text{O}$   
..... 16

**Гахраманов Т.О., Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф.**

ВЛИЯНИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ  
НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ П-ИЗОПРОПИЛТОЛУОЛА  
И СТАБИЛЬНОСТЬ РАБОТЫ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА  
ZSM-5 В ИЗОПРОПИЛИРОВАНИИ ТОЛУОЛА ..... 19

**Аксёнова Е.С., Шешко Т.Ф., Крючкова Т.А., Чередниченко А.Г.**

АКТИВНОСТЬ ПРОТОНИРОВНЫХ GFC КАТАЛИЗАТОРОВ  
В МОДИФИЦИРОВАННОМ  $\text{CO}_2$  – СИНТЕЗЕ ФИШЕРА-ТРОПША ..... 20

**Алехина М.Б., Иванов А.Г., Волков В.Л., Бородин С.А.**

КРЕМНЕЗЕМЫ С ОРГАНОСИЛСЕСКВИОКСАНОВЫМИ  
ФРАГМЕНТАМИ КАК АДСОРБЕНТЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ АРГОНО-  
КИСЛОРОДНОЙ СМЕСИ ..... 22

**Алексеев А.А., Бразовская Е.Ю., Кузьмина А.В., Голубева О.Ю.**

ГЕОПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ МЕТАКАОЛИНА  
И КЛИНОПТИЛОЛИТА ДЛЯ АДСОРБЦИИ И ИММОБИЛИЗАЦИИ  $\text{CS}^+$  24

**Антонова Н.И., Гаврилова Н.Н., Мячина М.А.**

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ КАРБИДА ЦИРКОНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ..... 27

**Аристов Ю.И.**

НОВАЯ МОДИФИЦИРОВАННАЯ ДИАГРАММЫ МОЛЬЕ ДЛЯ АНАЛИЗА  
АДСОРБЦИИ ВОДЫ В ОТКРЫТЫХ СИСТЕМАХ ..... 29

**Аристов Ю.И., Гордеева Л.Г.**

АНАЛИЗ ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОГО ПОЛУЧЕНИЕ СОЛНЕЧНОГО  
ЭЛЕКТРИЧЕСТВА И ВОДЫ ИЗ АТМОСФЕРЫ С ПОМОЩЬЮ  
МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДИАГРАММЫ МОЛЬЕ ..... 31

<b>Artyushin A.S., Filatova N.V., Kosenko N.F.</b> TEXTURE CHARACTERISTICS OF $\gamma$ -ALUMINA PREPARED BY COMBUSTION .....	34
<b>Бачурина Д.О., Иванова И.И.</b> ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА КРИСТАЛЛОВ ЦЕОЛИТОВ MFI НА ИХ ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ПРОЦЕССАХ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ .....	38
<b>Багдатов Р.А., Чистяков А.В.</b> ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ САМОКОНДЕНСАЦИИ ЭТАНОЛА В БУТАНОЛ-1 .....	41
<b>Балацкий Д.В., Будникова Ю.Б., Марченко А.В., Арефьева О.Д., Васильева М.С.</b> ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГРАДАЦИИ ИНДИГОКАРМИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ $\text{Ti/TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ .....	44
<b>Бардыш А.В., Малышкина В.В., Трошкина И.Д.</b> ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩЕГО УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИТА И ЕГО СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ РЕНИЯ .....	47
<b>Бедило А.Ф., Шуваракова Е.И., Ильина Е.В., Капишников А.В.</b> СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ СИНТЕЗА ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО МАЙЕНИТА .....	48
<b>Belousov A.S., Parkhacheva A.A., Balykina E.A., Suleimanov E.V.</b> SYNTHESIS AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{WO}_6$ ( $x = 0.2, 0.5, 0.8$ ) COMPLEX OXIDES .....	51
<b>Белоусов А.С., Зирина Н.Д., Пархачева А.А.</b> ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА НА АКТИВНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Bi}_2\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$ И $\text{Bi}_2\text{W}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_6$ В ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОМ ОБЕССЕРИВАНИИ .....	53
<b>Бородаевский М.М., Дубинин Ю.В., Яковлев В.А.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ $\text{Ni}_x\text{Cu}_{(1-x)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ В КАЧЕСТВЕ ТВЕРДЫХ СОРБЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПОТОКОВ ОТ ПРИМЕСНЫХ КОЛИЧЕСТВ КИСЛОРОДА .....	55

<b>Божко А.А., Алехина М.Б.</b> АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ПОГЛОТИТЕЛЯХ РАЗЛИЧНОГО ТИПА .....	58
<b>Бразовская Е.Ю., Беляева К.А.</b> СИНТЕЗ ЦЕОЛИТА RHO: РОЛЬ ОРГАНИЧЕСКОГО ТЕМПЛАТА И ВНЕКАРКАСНЫХ КАТИОНОВ В СЕЛЕКТИВНОЙ СОРБЦИИ CO <sub>2</sub> .....	62
<b>Бразовская Е.Ю., Сидоренко А.Ю., Беляева К.А., Аликина Ю.А., Омаров Ш.О., Голубева О.Ю.</b> ПОЛУЧЕНИЕ, КИСЛОТНОСТЬ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СИНТЕТИЧЕСКИХ МОНТМОРИЛЛОНИТОВ В ИЗОМЕРИЗАЦИИ А-ПИНЕНА .....	64
<b>Булгаков М.И., Атякшева Л.Ф., Касьянов И.А.</b> ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ГАЛЛУАЗИТА НА АДСОРБЦИЮ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В-ГАЛАКТОЗИДАЗЫ .....	67
<b>Бунин И.Ж., Рязанцева М.В., Хабарова И.А.</b> ВОЗДЕЙСТВИЕ ПЛАЗМЫ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ИМПУЛЬСНО- ПЕРИОДИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ НА СОРБЦИОННЫЕ И ФЛОТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТА.....	71
<b>Чугаев С.С., Меньщиков И.Е., Школин А.В., Шелякин И.Д.</b> МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ МЕТАНА НА НАНОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ .....	74
<b>Данилова И.Г., Мороз Б.Л., Нуждин А.Л., Бухтиярова Г.А.</b> ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ МАГНИЕМ НА ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА В AU/MG <sup>2+</sup> /Г-AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> КАТАЛИЗАТОРАХ .....	78
<b>Давыдов В.М., Виноградов К.Ю., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.</b> КАТАЛИЗАТОР ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ОСНОВЕ УНТ, ДОПИРОВАННЫХ ФТАЛОЦИАНИНАМИ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА, И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПАЛЛАДИЕМ .....	81
<b>Вагапова М.Н., Локтев А.С., Дедов А.Г.</b> НОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ПРЕВРАЩЕНИЯ РАПСОВОГО МАСЛА В УГЛЕВОДОРОДЫ – НАНОРАЗМЕРНЫЙ ЦЕОЛИТ ZSM-5/КАРБИД КРЕМНИЯ .....	84

<b>Деревщиков В.С., Шевцов Т.В., Аллерборн И.Ф., Кузнецов В.Л., Мосеенков С.И.</b> РЕГЕНЕРИРУЕМЫЕ ПОГЛОТИТЕЛИ CO <sub>2</sub> НА ОСНОВЕ КАРБОНАТА КАЛИЯ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК .....	87
<b>Диметова Ф.Д., Ойдинов М.Х., Абдурахмонов Э.Б.</b> ВЕТ – АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТОВ ЦЕОЛИТОВ: АДСОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЦЕОЛИТОВ НАА .....	88
<b>Цветков Д.Ю., Курагин А.А., Маркова М.Е., Бахвалова Е.С., Сидоров А.И., Лакина Н.В., Сульман М.Г., Долуда В.Ю.</b> БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В ПРОЦЕССЕ ТРАНСФОРМАЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ФАРМАЛЬДЕГИД И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ .....	91
<b>Дубко А.И., Гаспарян М.Д., Грунский В.Н.</b> СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ БЛОЧНО-ЯЧЕИСТЫХ КОНТАКТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ХЕМОСОРБЦИИ ОКСИДА ЦЕЗИЯ .....	93
<b>Дзеранов А.А., Панкратов Д.А., Бондаренко Л.С., Джардималиева Г.И., Кыдралиева К.А.</b> ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ЦИПРОФЛОКСАЦИНА НАНОЧАСТИЦАМИ МАГНЕТИТА, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ .....	96
<b>Еланская О.Е., Назарова Н.П.</b> ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННОГО АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СОРБЕНТА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА ИЗ СТОЧНЫХ ВОД Г. АЛЬМЕТЬЕВСК РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН .....	99
<b>Федорова А.А., Лефедова О.В.</b> ВЛИЯНИЕ ПОЛОЖЕНИЕ НИТРОГРУППЫ НА ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНУЮ ВОДОРОДНУЮ СВЯЗЬ В МОЛЕКУЛЕ НИТРОГИДРОКСИМЕТИЛАЗОБЕНЗОЛА .....	102
<b>Флид В.Р., Шамсиев Р.С., Дураков С.А., Замалютин В.В.</b> КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАПРЯЖЕННЫХ НЕНАСЫЩЕННЫХ КАРБОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ .....	104
<b>Гаркушина И.С.</b> МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫЕ ГЛЮКОЗОЙ ГРАНУЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СОРБЕНТЫ С ВВЕДЕНИЕМ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ .....	106



<b>Гогильчин А.С., Краснякова И.О., Краснякова Т.В., Митченко С.А.</b> АКТИВАЦИЯ РЕАГЕНТОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА НА МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСАХ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ .....	107
<b>Голубева О.Ю., Аликина Ю.А., Бразовская Е.Ю., Алексеев А.А.</b> РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ШИРОКОГО НАЗНАЧЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ .....	111
<b>Грабчак А.А., Жаркова С.А., Грушевенко Е.А., Куликова М.В., Баженов С.Д.</b>  ГИДРОТЕРМАЛЬНО КАРБЕНИЗИРОВАННЫЕ БИОУГЛИ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ: ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА И ТИПА СЫРЬЯ НА АДСОРБЦИЮ $\text{CO}_2$ .....	114
<b>Грачев Д.Ю., Капустин Р.Д., Федотов А.С., Цодиков М.В.</b> ПОЛУЧЕНИЕ ОСОБО ЧИСТОГО ВОДОРОДА И ВОСТРЕБОВАННЫХ МОНОМЕРОВ В ОРИГИНАЛЬНЫХ МЕМБРАННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ДЕГИДРИРОВАНИЯ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ .....	117
<b>Грязнов К.О., Синева Л.В., Горшков А.С., Асалиева Е.Ю., Митберг Э.Б., Мордкович В.З.</b> ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ЗАУГЛЕРОЖИВАНИЯ НА СВОЙСТВА КОБАЛЬТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША В РЕАКТОРЕ ПРОМЫШЛЕННОГО МАСШТАБА .....	119
<b>Гусейнова Э.А., Сафарова С.Р.</b> О ПРИРОДЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРОДУКТОВ УПЛОТНЕНИЯ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКСИКРЕКИНГА.....	122
<b>Ильясова Р.Р., Москова А.В., Массалимов И.А., Мустафин А.Г.</b> ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ДОЛОМИТА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ $\text{Cu(II)}$ .....	125
<b>Ишбердин Д.Р., Травкина О.С.</b> ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И ПРИРОДЫ КРЕМНЕСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ НА ДИСПЕРСНОСТЬ И МОРФОЛОГИЮ КРИСТАЛЛОВ ЦЕОЛИТА ТИПА LTA .....	128

<b>Джусупкалиева Р.И., Пугачева Е.В., Быстрова И.М., Борщ В.Н., Рухов А.В.</b> ГЛУБОКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАНА И ОКСИДА УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ КОБАЛЬТ-МАРГАНЦЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА ДИАТОМИТ .....	130
<b>Джусупкалиева Р.И., Пугачева Е.В., Быстрова И.М., Борщ В.Н., Рухов А.В.</b>  ГЛУБОКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАНА И ОКСИДА УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ КОБАЛЬТ-МАРГАНЦЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА ДИАТОМИТ .....	132
<b>Качалов Д.В., Сиднев В.Б., Шуткин А.С., Рубец А.И.</b> НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ АО НИИ «ЯРСИНТЕЗ». ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ .....	133
<b>Каримов О.Х., Медведева А.С.</b> ФОРМОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ СУЛЬФИРОВАННЫХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ .....	135
<b>Касьянов И.А., Костюков И.А., Пец М.И.</b> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ «КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ – ЛОКАЛИЗАЦИЯ КИСЛОТНОГО ЦЕНТРА» В ЦЕОЛИТАХ ВЕТА С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ <sup>27</sup> Al ЯМР ВМУ .....	137
<b>Касымова Л., Накисько Е.Ю., Мячина М.А., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В.</b> ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА МОРФОЛОГИЮ И СОСТАВ ЧАСТИЦ МОЛИБДЕН-ВАНАДИЕВЫХ СИНЕЙ .....	139
<b>Хайдарова С.С., Хаитбаев А.Х.</b> СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПЛЕНКИ КАЛЬЦИЕВОГО АЛГИНАТА К ИОНАМ Pb <sup>2+</sup> .....	141
<b>Холомейдик А.Н., Панасенко А.Е., Сергеева А.С.</b> СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МАГНИТОАКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ.....	144
<b>Конюхов В.Ю., Ярыкин Д.И., Боровиков В.Н., Кудряшов Н.И.</b> АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДЕТАНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ .....	148
<b>Копосов Н.А., Кузьмина К.С., Стоянова А.Д.</b> СИНТЕЗ ПЕРСПЕКТИВНЫХ СОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ КОНТАКТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД .....	150

<b>Коваленко Г.А.*, Перминова Л.В., Мосеенков С.И., Кузнецов В.Л.</b> РАЗРАБОТКА КОМПОЗИТНЫХ УГЛЕРОД-СИЛИКАТНЫХ АДСОРБЕНТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ .....	153
<b>Кравченко В.Д., Воробкало В.А., Никифоров А.И.</b> АНАЛИЗ СПОСОБОВ АКТИВАЦИИ ВАНАДИЙ-ФОСФОРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛЁГКИХ АЛКАНОВ .....	156
<b>Крисанова В.А., Липин А.А.</b> ПРИМЕНЕНИЕ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ КАПСУЛИРОВАНИЯ СОЛЕВОГО КОНЦЕНТРАТА .....	160
<b>Куликов М.М., Борисова О.А., Кунин А.В.</b> РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА В ПРОИЗВОДСТВЕ АММИАКА .....	162
<b>Кушнарева О.П., Каныгина О.Н.</b> ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМИНЕРАЛЬНЫХ ГЛИН В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ИОНОВ ХРОМА ПРИ МИКРОВОЛНОВОЙ ОБРАБОТКЕ .....	165
<b>Кузнецова Е.С., Пыцкий И.С., Буряк А.К.</b> СИНТЕЗ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРНЫХ АССОЦИАТОВ ПОЛЯРНЫХ АМИНОКИСЛОТ С ИОНАМИ МЕДИ В ИСТОЧНИКЕ ЭЛЕКТРОРАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ ИОНИЗАЦИИ .....	168
<b>Кузнецова И.И., Лебедева О.К., Культин Д.Ю., Чернышев И.В., Нестеренко С.Н., Кустов Л.М.</b> СПЛАВЫ И ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ НА ОСНОВЕ CO-Fe-CR-SI ДЛЯ СИНТЕЗА ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРАТОВ ДО АММИАКА .....	170
<b>Квашнин А.Г.</b> ПОИСК НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДАМИ ЦИФРОВОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И ИСКУССТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТА.....	171
<b>Лазаренко А.С., Шешко Т.Ф., Крючкова Т.А., Чередниченко А.Г.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ, К-ПРОМОТИРОВАННЫХ GFC СИСТЕМ В ПРИНЦЕССЕ КОНВЕРСИИ CO <sub>2</sub> В ЦЕЛЕВЫЕ ВЫСОКОЦЕННЫЕ ПРОДУКТЫ.....	173
<b>Лефедова О.В.</b> ОТ НАУЧНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА К РЕАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ .....	175

<b>Лефедова О.В., Немцева М.П.</b> ПОЛУЧЕНИЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ 2НАБ, БТ И ТГБ НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕ.....	177
<b>Леонова М.К., Петухова Г.А., Кузнецова Е.С., Фролов Г.А., Киселев В.Г.</b> ВЛИЯНИЕ МНОГОСТАДИЙНОЙ КАРБОНИЗАЦИИ ФУРФУРОЛОВОГО УГЛЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА .....	179
<b>Лисицын А.С.</b> СПЕКАНИЕ, РЕДИСПЕРГИРОВАНИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СУБ-НАНОЧАСТИЦ ПЛАТИНЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СРЕДЫ: ИЗВЕСТНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ПАРАДОКСАЛЬНЫЕ ЭФФЕКТЫ .....	181
<b>Луговой Ю.В., Павлов А.С., Чалов К.В., Косивцов Ю.Ю., Сульман М.Г.</b> КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПИРОЛИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ КОФЕ В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ .....	184
<b>Лукашов М.О., Есева Е.А., Акопян А.В.</b> ПРИМЕНЕНИЕ КАРБИДА ВАНАДИЯ, СИНТЕЗИРОВАННОГО МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ, В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА АЭРОБНОГО ОКИСЛЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА	187
<b>Макова А.С., Баткин А.М., Кустов А.Л., Кустов Л.М.</b> СИНТЕЗ ЦЕОЛИТА FER СОЛЬВОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ ДЛЯ РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ CO <sub>2</sub> С ПОЛУЧЕНИЕМ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА .....	190
<b>Манаенков О.В., Гаврилова Е.П., Кислица О.В., Матвеева В.Г., Суль- ман М.Г.</b> СУЛЬФИРОВАННЫЙ СВЕРХСШИТЫЙ ПОЛИСТИРОЛ ДЛЯ СИНТЕЗА ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ.....	193
<b>Маркарян А.А., Подурец А.А., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Возне- сенский М.А., Осмоловская О.М., Соколов И.А.</b> НАНОЧАСТИЦЫ БЁМИТА КАК СОРБЕНТ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ КРАСИТЕЛЕЙ И АНТИБИОТИКОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД .....	196
<b>Матвеева В.Г., Никошвили Л.Ж., Григорьев М.Е., Лисичкин Д.Р., Манаен- ков О.В., Каичев В.В.</b> БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ, НАНЕСЕННЫЕ НА ОРГАНИЧЕСКИЕ И ОКСИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ .....	197

<b>Мухин В.М., Каменер О.Е., Яшина Н.И., Барышев М.Г., Старцев В.И., Абубикеров В.А., Мальгин И.В.</b> УГЛЕАДСОРБЦИОННАЯ ДЕТОКСИКАЦИЯ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ОСТАТКАМИ ГЕРБИЦИДОВ .....	199
<b>Мячина М.А., Карпухина Д.С., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В.</b> ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОЗОЛЕЙ БЕМИТА .....	202
<b>Насуллаев Х.А., Гуломов Ш.Т., Хабилов Р.Э., Михлибаева Д.Ж., Турдиева Д.П., Джалалова Ш.Б., Юнусов М.П.</b> РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ НА ОСНОВЕ ОТРАБОТАННЫХ АЛЮМООКСИДНЫХ АДСОРБЕНТОВ .....	203
<b>Ларина А.И., Натарева С.В.</b> ОЧИСТКА РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В АППАРАТЕ С КИПАЮЩИМ СЛОЕМ ИОНИТА .....	206
<b>Никитин К.А., Афинеевский А.В., Меледин А.Ю.</b> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ D-ГЛЮКОЗЫ .....	207
<b>Никитин К.А., Прозоров Д.А., Афинеевский А.В.</b> ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА ВЫСОКОЙ УДЕЛЬНОЙ ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ ИЗ ОТХОДОВ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА .....	208
<b>Николаенко Я.И., Енбаев З.С., Касьянов И.А.</b> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИКАТОРОВ РОСТА КРИСТАЛЛОВ ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ ТИПА АКТИВНОГО ЦЕНТРА В ТИТАНСИЛИКАЛИТЕ-1 .....	210
<b>Никонов Р.А., Шешко Т.Ф., Крючкова Т.А., Чередниченко А.Г., Зверева И.А.</b> КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $GDMN_xFe_{1-x}O_3$ В МОДИФИЦИРОВАННОМ $CO_2$ -СИНТЕЗЕ ФИШЕРА-ТРОПША .....	213
<b>Никошвили Л.Ж., Григорьев М.Е., Викторова Д.Д., Лисичкин Д.Р., Матвеева В.Г.</b> ГИДРИРОВАНИЕ ФУРФУРОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РУТЕНИЙ СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ ЦЕОЛИТОВ .....	215

<b>Никошвили Л.Ж., Кунарева А.А., Бахвалова Е.С., Быков А.В., Сидоров А.И.</b> ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПОВЕДЕНИЕ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА СШИТЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ, В РЕАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЛКИНОЛОВ.....	217
<b>Обухов Е.О., Соколова А.Н., Грунский В.Н., Гаспарян М.Д.</b> КЕРАМИЧЕСКИЕ БЛОЧНО–ЯЧЕИСТЫЕ КОНТАКТНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ДЛЯ СОРБЦИОННО–КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ ОКСИДОВ АЗОТА .....	220
<b>Охлопкова Л.Б., Просвирин И.П., Хайрулин С.Р.</b> ПОЛУГИДРИРОВАНИЕ 2-МЕТИЛ-3-БУТИН-2-ОЛА НА ПЛЕНКАХ PDAG/ TiO <sub>2</sub> И PDZN/TiO <sub>2</sub> В МИКРОКАПИЛЛЯРНОМ РЕАКТОРЕ: ВЛИЯНИЕ СОСТАВА АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА И УСЛОВИЙ АКТИВАЦИИ ..	221
<b>Орехов Я.Д., Енбаев З.С., Попов А.Г.</b> ВЛИЯНИЕ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ СИЛИКАЛИТА-1 НА СИНТЕЗ Е-КАПРОЛАКТАМА ЧЕРЕЗ ПЕРЕГРУППИРОВКУ БЕКМАНА.....	224
<b>Осадчая Т.Ю., Никитин К.А., Афинеевский А.В.</b> ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КАТАЛИЗЕ	228
<b>Паланкочев Т.А., Манахов А.М., Алькасим А.С., Альгамди А.А.</b> ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА НА ВОДОРОД И СЕРУ .....	230
<b>Панасенко А.Е., Холомейдик А.Н.</b> СРАВНЕНИЕ ЛИНЕЙНОЙ И НЕЛИНЕЙНОЙ РЕГРЕССИИ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ ПРИ РАСЧЕТЕ ПАРАМЕТРОВ ИЗОТЕРМ СОРБЦИИ.....	231
<b>Пастухова Ж.Ю., Брук Л.Г.</b> КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И МЕХАНИЗМ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ АЛЛИЛХЛОРИДА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА НА КАТАЛИЗАТОРЕ TS-1 .....	234
<b>Петухова Г.А., Шевченко О.</b> РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ МЕТОДОВ КИСЛОТНОЙ ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИИ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ НА ОСНОВЕ АНТРАЦИТА.....	238



<b>Подурец А.А., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.</b> УПРАВЛЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ $\text{SNO}_2$ : КАК ДОПИРОВАНИЕ ИОНАМИ 3D-МЕТАЛЛОВ ОПРЕДЕЛЯЕТ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕГРАДАЦИИ ПОД ВИДИМЫМ СВЕТОМ.....	240
<b>Пряхин Н.Д., Крутских И.И., Томина Е.В.</b> «ЗЕЛЁНЫЙ» СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ФОТОКАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА.....	242
<b>Пыцкий И.С., Кузнецова Е.С., Миненкова И.В., Буряк А.К.</b> КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ПРИМЕСЕЙ НА ПОВЕРХНОСТЯХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МАСС- СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ .....	245
<b>Разницына В.М., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.</b> СОРБЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ НА ПОРИСТОМ ГРАФИТИРОВАННОМ УГЛЕРОДЕ HYPERCARB ИЗ ВОДНО- ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДОБАВКИ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ.....	247
<b>Ростовщикова Т.Н., Гуревич С.А., Явсин Д.А., Шляпин Д.А., Веселов Г.Б., Ведягин А.А.</b> ОСОБЕННОСТИ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА НА ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРАХ КОРОЧКОВОГО ТИПА, ПРИГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО ЭЛЕКТРОДИСПЕРГИРОВАНИЯ.....	250
<b>Рябиков А.А., Натарева С.В.</b> ПЕРЕХОДНЫЙ РЕЖИМ РАБОТЫ ЕМКОСТНОГО ИОНООБМЕННОГО АППАРАТА .....	252
<b>Сахарова Ю.Н., Кунин А.В.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ОКСИДА КОБАЛЬТА И ОКСАЛАТА ЖЕЛЕЗА ДЛЯ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ ОКСИДА АЗОТА (I) .....	254
<b>Сальников А.В., Яшник С.А., Хайрулин С.Р.</b> РАЗРАБОТКА АДСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ СЕРОВОДОРОДА.....	257
<b>Сальникова Н.В., Прозоров Д.А., Смирнов Е.П., Покровская Е.А.</b> РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ХЕМОСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА.....	260

<b>Сальникова О.Ю., Гаспарян М.Д., Грунский В.Н.</b> СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ БЛОЧНО-ЯЧЕИСТЫХ КОНТАКТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ХЕМОСОРБЦИИ ОКСИДОВ МОЛИБДЕНА И ТЕЛЛУРА .....	262
<b>Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В., Лагода Н.А.</b> ЗАКОНОМЕРНОСТИ МЕХАНИЗМА КАТАЛИЗА РЕАКЦИИ СУЗУКИ-МИЯУРЫ В ПРИСУТСТВИИ НЕРАСТВОРИМЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ И РАСТВОРИМЫХ ГОМОГЕННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВАНИИ АНАЛИЗА БОЛЬШИХ НАБОРОВ КИНЕТИЧЕСКИХ ДАННЫХ .....	264
<b>Семенов И.П., Чикалин В.Ю., Киевская С.Е.</b> ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛАЦЕТАТА ДЕГИДРИРОВАНИЕМ ЭТАНОЛА ИНТЕГРАЦИИ ВВОДА СТАДИИ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ .....	266
<b>Севергина Е.С., Кравчук Д.А., Каманова Т.А., Румянцев Р.Н., Гордина Н.Е.</b> СИНТЕЗ ЦЕОЛИТА ТИПА ZSM-5 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ.....	269
<b>Шаркина В.И., Серегина Л.К., Макрушин Н.А.</b> КАТАЛИЗАТОР СТК, НЕ СОДЕРЖАЩИЙ ОКСИД ЖЕЛЕЗА.....	272
<b>Шелепин И.В., Либерман Е.Ю., Загайнов И.В.</b> АКТИВНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{M}_x\text{Ce}_{0.9-x}\text{O}_2$ (M – SM, ND, BI, TI, FE, SN; X = 0.05-0.20) В КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ .....	274
<b>Шелякин И.Д., Меньщиков И.Е., Чугаев С.С., Школин А.В., Фомкин А.А.</b> РАЗРАБОТКА ЧИСЛЕННОЙ МОДЕЛИ ЦИКЛИЧЕСКОЙ РАБОТЫ АДСОРБЦИОННОГО АККУМУЛЯТОРА МЕТАНА КОНФОРМНОЙ КОНСТРУКЦИИ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОПОРИСТЫХ МОНОЛИТНЫХ АДСОРБЕНТОВ .....	277
<b>Шевченко А.А., Писаренко Е.В., Пономарев А.Б.</b> КИНЕТИКА И МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ НЕОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА В ПРОПИЛЕН НА КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ ТИПА ZSM-5 .....	281
<b>Школин А.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Яковлев В.Ю.</b> СТРЕСС-ЭФФЕКТ АДСОРБЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННОЙ ДЕФОРМАЦИИ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ .....	284

<b>Синева Л.В., Грязнов К.О., Асалиева Е.Ю., Урванов С.А., Мордкович В.З.</b> ВЫСОКАЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ И СТЕПЕНЬ ВОССТАНОВЛЕНИЯ – НЕОЧЕВИДНАЯ СВЯЗЬ .....	287
<b>Синило Д.А., Захарова Н.В.</b> СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ХЕМОРЕЗИСТИВНЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА.....	291
<b>Смирнов Д.В., Прозоров Д.А., Афинеевский А.В.</b> ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (II) ИЗ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ.....	294
<b>Батырева С.С., Кивгазова П.В., Смирнова С.С., Маркова Е.Б.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ ОРТОВАНАДАТОВ РЗМ В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА .....	297
<b>Соболев А.В., Копытин К.А.</b> ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЕНТА НА ОСНОВЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМА И МЕТИЛИРОВАННОГО В-ЦИКЛОДЕКСТРИНА .....	300
<b>Софронов А.Р., Никифорова Т.Е.</b> РАВНОВЕСИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ $\text{Cu(II)}$ В ГЕТЕРОФАЗНОЙ СИСТЕМЕ «ВОДНЫЙ РАСТВОР СУЛЬФАТА МЕДИ – МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА» .....	302
<b>Сотникова А.Е., Любавина В.В., Иванцов М.И.</b> ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА РАЗЛОЖЕНИЕМ МЕТАНА В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДНЫХ И КОМПОЗИТНЫХ NI-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ .....	306
<b>Столяров В.Д., Гаспарян М.Д., Грунский В.Н.</b> СИНТЕЗ УНИВЕРСАЛЬНОЙ КЕРАМИЧЕСКОЙ ОСНОВЫ С ПОВЫШЕННЫМИ ПРОЧНОСТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ДЛЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ БЛОЧНО-ЯЧЕЙСТЫХ КОНТАКТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ .....	309
<b>Матвеева В.Г., Сульман А.М., Тихонов Б.Б., Лисичкин Д.Р., Гребенникова О.В., Молчанов В.П., Соколова А.В., Сидоров А.И.</b> НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ НОСИТЕЛИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ФЕРМЕНТСОДЕРЖАЩИХ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ТАНДЕМНЫХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕЙ БИОМАССЫ .....	311

<b>Сульман А.М., Гребенникова О.В., Молчанов В.П., Балакшина Д.В., Матвеева В.Г.</b> НАНОБИОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ИММОБИЛИЗОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛАЗЫ И ИХ ЭФФЕКТИВНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ В ПЕРЕРАБОТКЕ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ .....	313
<b>Зайцев Д.С., Твардовский А.В., Фомкин А.А.</b> АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МИКРОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА ФАС-3 ПРИ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ТЕТРАХЛОРЕТАНА, БЕНЗОЛА И ГЕКСАНА .....	316
<b>Асалиева Е.Ю., Грязнов К.О., Синева Л.В., Мордкович В.З.</b> ДЕЗАКТИВАЦИЯ И РЕГЕНЕРАЦИЯ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО КОБАЛЬТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКТОРЕ СИНТЕЗА ФИШЕРА– ТРОПША ПРОМЫШЛЕННОГО МАСШТАБА .....	320
<b>Довгань С.В., Зуб С.Е., Арефьева О.Д., Ковехова А.В.</b> ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТЕТРАЦИКЛИНА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА РИСА .....	322
<b>Лазаренко А.С., Шешко Т.Ф., Крючкова Т.А., Чередниченко А.Г.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ, К-ПРОМОТИРОВАННЫХ GFC СИСТЕМ В ПРИНЦЕССЕ КОНВЕРСИИ CO <sub>2</sub> В ЦЕЛЕВЫЕ ВЫСОКОЦЕННЫЕ ПРОДУКТЫ.....	324
<b>Tsyganenko A.A.</b> LATERAL INTERACTIONS IN ADSORBED LAYERS EVIDENCED BY IR SPECTROSCOPY.....	326
<b>Тухватшин В.С., Вакулин И.В., Талипов Р.Ф.</b> НОВЫЙ ПОДХОД К ПОВЫШЕНИЮ СЕЛЕКТИВНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ 4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА ПО РЕАКЦИИ ПРИНСА.....	328
<b>Усачева Т.Р., Куранова Н.Н., Смирнов Е.П., Романенко Ю.Е., Фам Тхи Лан, Кушнир Р.А.</b> КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА NI (II) С 1-АЗА-18- КРАУН-6 ЭФИРОМ В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ .....	330
<b>Uteeva Z.D., Sharafutdinova Yu.F., Balandina K.S., Kulikova V.G., Guskov V.Yu.</b> KINETICS OF ENANTIOMERS ADSORPTION ON THE POROUS ADSORBENTS WITH SUPRAMOLECULAR CHIRALITY .....	332

<b>Вахрушев Н.Е., Михаленко И.И., Ильичёва А.А., Коновалов А.А.</b> КСЕРОГЕЛИ И НАНОПОРОШКИ $Al_2O_3-ZrO_2$ И $Al_2O_3-[ZrYb]O_2$ ДЛЯ СОРБЦИИ АНИОНОВ.....	334
<b>Весельникова Ю.Д., Белоусов А.С., Пархачева А.А., Сулейманов Е.В.</b> ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНОГО ОКСИДА $Bi_2WO_6$ , ЛЕГИРОВАННОГО ЛАНТАНОМ .....	337
<b>Вокурова Д.А., Никифорова Т.Е.</b> МОДИФИКАЦИЯ ГРАНУЛ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ.....	339
<b>Волков С., Усов Н.О., Михаленко И.И.</b> ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК В МУЛЬТИ ОКСИДНЫХ ПОРОШКАХ $Al_2O_3-ZrO_2$ НА АДсорбЦИЮ ТАНИНА, РУТИНА И КВЕРЦЕТИНА ИЗ ВОДНО- ЭТАНОЛЬНОГО РАСТВОРА .....	342
<b>Волкова Н.Н., Жолудев А.Ф., Кислов М.Б., Яновский Л.С.</b> КАТАЛИЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ АДИАБАТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ АЗОТА.....	345
<b>Вяльцев А.В., Шабельская Н.П., Ульянова В.А.</b> ПОЛУЧЕНИЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНОГО МАТЕРИАЛА БИОЧАР/ФЕРРИТ КОБАЛЬТА (II) .....	348
<b>Яковлев В.Ю., Школин А.В., Фомкин А.А.</b> АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МИКРОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА АУК ПРИ АДСОРБЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА .....	350
<b>Яшин Д.В., Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Гордина Н.Е.</b> ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ АДСОРБЦИИ КАТИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА МЕХАНОАКТИВИРОВАННОМ МОНТМОРИЛЛОНИТЕ .....	353
<b>Йосимовска А.В., Луканов М.М., Новиков А.С., Квашнин А.Г.</b> ЭНЕРГИЯ АДСОРБЦИИ И МЕХАНИЗМЫ РАЗЛОЖЕНИЯ АММИАКА НА НАНОЧАСТИЦАХ БОРИДА ВОЛЬФРАМА (W-B) .....	356
<b>Юркин Е.П., Абрамов Е.С., Засыпалов Г.О., Климовский В.А., Глотов А.П.</b> ПЛАТИНО-ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ ОКСИДОВ КРЕМНИЯ СЕМЕЙСТВА M41S ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ БИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ .....	357

<b>Замалютин В.В., Флид В.Р., Окунева Е.В.</b> ЖИДКОФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ НОРБОРНЕНОВОГО РЯДА. СТЕРЕОХИМИЯ, КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ .....	360
<b>Зарубин Д.М., Абарбанель Н.В., Марков А.Н., Петухов А.Н.</b> ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АДСОРБЦИИ ЛЕГКИХ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА НА ПОРИСТОМ ПОЛИМЕРНОМ АДСОРБЕНТЕ.....	362
<b>Зайцев Д.С., Твардовский А.В., Фомкин А.А.</b> АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МИКРОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА ФАС-3 ПРИ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ТЕТРАХЛОРМЕТАНА, БЕНЗОЛА И ГЕКСАНА .....	363
<b>Зенкова А.А., Волик Н.И., Садоян Д.Г., Крючкова Т.А., Шешко Т.Ф., Черед- ниченко А.Г.</b> АКТИВНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{GDCO}_{1-x}\text{CR}_x\text{O}_3$ В ПРОЦЕССЕ УГЛЕКИСЛОТОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА.....	367
<b>Зирина Н.Д., Белоусов А.С., Сулейманов Е.В., Пархачева А.А.</b> ГЕТЕРОСТРУКТУРНЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ $\text{V}_2\text{WO}_6/\text{V}_2\text{O}_5$ ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ.....	369
<b>Зотова И.С., Токранова Е.О., Токранов А.А.</b> КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТОГО СИЛИКАГЕЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДОМ ЦЕРИЯ .....	371
<b>Гришин И.С., Смирнов Н.Н., Яшкова Д.Н.</b> АДСОРБЦИЯ ФТОРИД-ИОНА НА КРЕМНИЙОКСИУГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ТИТАНА.....	373
<b>Жирнова Е.Д., Осипенко Е.В., Травкина О.С.</b> ПЕРСПЕКТИВЫ ВНЕДРЕНИЯ ОТЕЧЕСТВЕННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МИКРО-, МЕЗО- МАКРОПОРИСТОГО ЦЕОЛИТА МСМ-22 В ПРОЦЕСС АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ПРОПИЛЕНОМ .....	375
<b>Зульфугарова С.М., Алескерова З.Ф., Азимова Г.Р., Джафарова Е.А.</b> ПОЛУЧЕНИЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕМПЛАТНОГО СИНТЕЗА И ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ .....	378
<b>Ильясова Р.Р., Москова А.В., Массалимов И.А., Мустафин А.Г.</b> ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ДОЛОМИТА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ $\text{Cu(II)}$ .....	380



<b>Шевченко Б.В., Кручинина Н.Е.</b> ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ ОСАДКА СТОЧНЫХ ВОД МЯСОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ .....	382
<b>Соловцова О.В., Пономарев И.В., Гринченко А.Е., Школин А.В., Хози- на Е.В., Меньшиков И.Е., Фомкин А.А., Филатов Н.И., Ерохин М.А., Белов А.Е., Мавров В.А.</b> ПРИМЕНЕНИЕ АМИНОФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО TI-BDC-NH <sub>2</sub> ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ CO <sub>2</sub> ИЗ ВОЗДУХА .....	387
<b>Шергин Я.В., Сатикова Е.А., Цыганенко А.А.</b> ЛАТЕРАЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ЦЕОЛИТАХ .....	390
<b>Яшкова Д.Н., Гришин И.С., Смирнов Н.Н., Кунин А.В.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ОТРАБОТАННЫХ СЕРНОКИСЛОТНЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ.....	394
<b>Семенов И.П., Малышкин Б.Ю., Акимов А.Е., Потолоков В.Н., Поплав- ский А.В.</b> СОВРЕМЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ НЕФТЕХИМИИ: ОТ РАЗРАБОТКИ ДО ПРОМЫШЛЕННОГО ВНЕДРЕНИЯ .....	396
<b>Близнецов И.В., Грабчак А.А., Иванцов М.И.</b> ГИДРИРОВАНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ ЖЕЛЕЗО- КОБАЛЬТОВЫХ КОМПОЗИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПВС .....	398
<b>Габрин В.А., Никифорова Т.Е.</b> ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОРБЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА ОТ РАЗЛИЧНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГЕТЕРОФАЗНОЙ СИСТЕМЫ .....	401
<b>Габрин В.А., Никифорова Т.Е.</b> СКАНИРУЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ ПОВЕРХНОСТИ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА ПОСЛЕ СОРБЦИИ NI(II) И CU(II) .....	402
<b>Гусев Г.И., Стулов Д.А., Гридин Г.А., Мостова Е.М., Гущин А.А.</b> КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЕСТРУКЦИИ КРАСИТЕЛЯ КИСЛОТНОГО КРАСНОГО 2С В ПЛАЗМЕ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА .....	405
<b>Гусев Г.И., Гридин Г.А., Мостова Е.М., Гущин А.А., ЛеТхи Май Хыонг</b> ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРАТ-ИОНОВ (VI) ИЗ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ.....	409

<b>Ивакин В.А., Румянцева Т.А., Галанин Н.Е.</b> ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ФЕНОКСИЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАБЕНЗОПОРФИРИНОВ .....	412
<b>Кибирева Я.Е., Киселёв А.Н., Сырбу С.А.</b> PD-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ПОРФИРИНОВ .....	414
<b>Макаревич Н.А., Третьяков С.И.</b> КИНЕТИКА РЕАЛЬНОЙ ЭКСТРАКЦИИ КОМПОНЕНТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ.....	415
<b>Макаревич Н.А.</b> ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОПОРИСТОГО АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ .....	417
<b>Накисько Е.Ю., Касымова Л., Гаврилова Н.Н., Мячина М.А., Назаров В.В.</b> ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КСЕРОГЕЛЕЙ МОЛИБДЕН- ВАНАДИЕВЫХ СИНЕЙ. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СОСТАВ ПОЛУЧАЕМЫХ ПРОДУКТОВ.....	420
<b>Радина А.Д., Квашнин А.Г.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ MOB <sub>5-X</sub> И CRV <sub>4</sub> .....	422
<b>Румянцева Т.А., Галанин Н.Е., Новиков Р.А.</b> СИНТЕЗ И ЭЛКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ АЛЮМИНИЯ, ГАЛЛИЯ И ИНДИЯ С ТЕТРА(ТРИТИЛФЕНОКСИ) ФТАЛОЦИАНИНОМ .....	424
<b>Румянцев Р.Н., Строганова Т.Е., Павлова Н.С., Гордина Н.Е., Папулова Э.Л., Le Thi Mai Huong, Dang Tran Tho</b> ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ И УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА С РАЗВИТЫМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ.....	426
<b>Телегин Ф.Ю., Никифорова Т.Е., Жан Д.Х., Пряжникова В.Г.</b> ХЕМОИНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗА КИНЕТИКИ ФОТОДЕСТРУКЦИИ КИСЛОТНЫХ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ, СОРБИРОВАННЫХ НАТУРАЛЬНЫМИ И СИНТЕТИЧЕСКИМИ ВОЛОКНАМИ .....	428
<b>Макаров С.В., Макарова А.С., Найдено Е.В.</b> МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ – ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ В ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	430

**Смирнова А.А., Овчинников Н.А., Долотов Г.О., Морохова Е.С., Строганова Т.Е., Румянцев Р.Н.**

СИНТЕЗ  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ  
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ  $\text{CO}$  ..... 431

**Курбатов Н.С., Прибылов А.А., Мурдмаа К.О.**

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АДсорбЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СИСТЕМ  
ХРАНЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА В УСЛОВИЯХ БЛИЗКИХ  
К ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМ..... 433

**Касьянов И.А., Костюков И.А., Пец М.И.**

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ «КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ –  
ЛОКАЛИЗАЦИЯ КИСЛОТНОГО ЦЕНТРА» В ЦЕОЛИТАХ ВЕТА С  
ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ  $^{27}\text{Al}$  ЯМР ВМУ ..... 437

**Чистяченко Ю.С., Смирнова М.В., Сакаева Н.С., Лопаткин С.В.**

КАТАЛИЗАТОРЫ И АДсорбЕНТЫ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ СЕРООЧИСТКИ  
ПРОИЗВОДСТВА АО «СКТБ «КАТАЛИЗАТОР» ..... 440

**Косивцов Ю.Ю., Сульман М.Г., Луговой Ю.В., Молчанов В.П.**

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО  
ПИРОЛИЗА ..... 442

## Авторский индекс

- Аббарбанель Н.В. 362  
 Абдурахманова С.С. 16  
 Абдурахмонов Э.Б. 88  
 Абрамов Е.С. 357  
 Абубикеров В.А. 199  
 Азимова Г.Р. 378  
 Акимов А.Е. 396  
 Акопян А.В. 187  
 Аксёнова Е.С. 20  
 Алексеев А.А. 24, 111  
 Алескерова З.Ф. 378  
 Алехина М.Б. 22, 58  
 Аликина Ю.А. 64, 111  
 Аллерборн И.Ф. 87  
 Альгамди А.А. 230  
 Алькасим А.С. 230  
 Антонова Н.И. 27  
 Арефьева О.Д. 44, 322  
 Аристов Ю.И. 29, 31  
 Асалиева Е.Ю. 119, 287, 320  
 Атякшева Л.Ф. 67  
 Афинеевский А.В. 207, 208, 228, 294  
 Ахмедова Н.Ф. 19
- Багдатов Р.А. 41  
 Баженов С.Д. 114  
 Балакшина Д.В. 313  
 Балацкий Д.В. 44  
 Бардыш А.В. 47  
 Барышев М.Г. 199  
 Баткин А.М. 190  
 Батырева С.С. 297  
 Бахвалова Е.С. 91, 217  
 Бачурина Д.О. 38  
 Бедило А.Ф. 48  
 Белов А.Е. 387  
 Белоусов А.С. 53, 337, 369  
 Беляева К.А. 62, 64  
 Близнецов И.В. 398  
 Бобрышева Н.П. 196, 240  
 Божко А.А. 58  
 Бондаренко Л.С. 96  
 Борисова О.А. 162  
 Боровиков В.Н. 148  
 Бородаевский М.М. 55  
 Бородин С.А. 22  
 Борщ В.Н. 130, 132
- Бразовская Е.Ю. 24, 62, 64, 111  
 Брук Л.Г. 234  
 Будникова Ю.Б. 44  
 Буланова А.В. 81, 247  
 Булгаков М.И. 67  
 Бунин И.Ж. 71  
 Буряк А.К. 168, 245  
 Бутман М.Ф. 353  
 Бухтиярова Г.А. 78  
 Быков А.В. 217  
 Быстрова И.М. 130, 132
- Вагапова М.Н. 84  
 Вакулин И.В. 328  
 Васильева М.С. 44  
 Вахрушев Н.Е. 334  
 Ведягин А.А. 250  
 Веселов Г.Б. 250  
 Весельникова Ю.Д. 337  
 Викторова Д.Д. 215  
 Виноградов К.Ю. 81  
 Вознесенский М.А. 196, 240  
 Вокурова Д.А. 339  
 Волик Н.И. 367  
 Волкова Н.Н. 345  
 Волков В.Л. 22  
 Волков С. 342  
 Воробкало В.А. 156  
 Вяльцев А.В. 348
- Габрин В.А. 401, 402  
 Гаврилова Е.П. 193  
 Гаврилова Н.Н. 27, 139, 202, 420  
 Галанин Н.Е. 412, 424  
 Гаркушина И.С. 106  
 Гаспарян М.Д. 93, 220, 262, 309  
 Гахраманов Т.О. 19  
 Глотов А.П. 357  
 Гогильчин А.С. 107  
 Голубева О.Ю. 24, 64, 111  
 Гордеева Л.Г. 31  
 Гордина Н.Е. 269, 353, 426  
 Горшков А.С. 119  
 Грабчак А.А. 398  
 Грабчак А.А. 114
- Грачев Д.Ю. 117  
 Гребенникова О.В. 311, 313  
 Григорьев М.Е. 197, 215  
 Гридин Г.А. 405, 409  
 Гринченко А.Е. 387  
 Гришин И.С. 373, 394  
 Грунский В.Н. 93, 220, 262, 309  
 Грушевенко Е.А. 114  
 Грязнов К.О. 119, 287, 320  
 Гуломов Ш.Т. 203  
 Гуревич С.А. 250  
 Гусев Г.И. 405, 409  
 Гусейнова Э.А. 122  
 Гуштин А.А. 405, 409
- Давыдов В.М. 81  
 Данилова И.Г. 78  
 Дедов А.Г. 84  
 Деревщиков В.С. 87  
 Джалалова Ш.Б. 203  
 Джардималиева Г.И. 96  
 Джафарова Е.А. 378  
 Джусупкалиева Р.И. 130, 132  
 Дзеранов А.А. 96  
 Диметова Ф.Д. 88  
 Довгань С.В. 322  
 Долотов Г.О. 431  
 Долуда В.Ю. 91  
 Дубинин Ю.В. 55  
 Дубко А.И. 93  
 Дураков С.А. 104
- Еланская О.Е. 99  
 Енбаев З.С. 210, 224  
 Ерохин М.А. 387  
 Есева Е.А. 187
- Жан Д.Х. 428  
 Жаркова С.А. 114  
 Жирнова Е.Д. 375  
 Жолудев А.Ф. 345
- Загайнов И.В. 274  
 Зайцев Д.С. 316, 363  
 Замалютин В.В. 104, 360  
 Зарубин Д.М. 362  
 Засыпалов Г.О. 357

- Захарова Н.В. 291  
Зверева И.А. 213  
Зенкова А.А. 367  
Зирина Н.Д. 53, 369  
Зиядуллаев О.Э. 16  
Зотова И.С. 371  
Зуб С.Е. 322  
Зульфугарова С.М. 378
- Ивакин В.А. 412  
Иванов А.Г. 22  
Иванова И.И. 38  
Иванцов М.И. 306, 398  
Ильина Е.В. 48  
Ильичёва А.А. 334  
Ильясова Р.Р. 125, 380  
Ишбердин Д.Р. 128
- Йосимовска А.В. 356
- Каичев В.В. 197  
Каманова Т.А. 269  
Каменер О.Е. 199  
Каныгина О.Н. 165  
Капишников А.В. 48  
Капустин Р.Д. 117  
Каримов О.Х. 135  
Карпухина Д.С. 202  
Касымова Л. 139, 420  
Касьянов И.А. 67, 137, 210, 437  
Качалов Д.В. 133  
Квашнин А.Г. 171, 356, 422  
Кибирева Я.Е. 414  
Кивгазова П.В. 297  
Киевская С.Е. 266  
Киселёв А.Н. 414  
Киселев В.Г. 179  
Кислица О.В. 193  
Кислов М.Б. 345  
Климовский В.А. 357  
Коваленко Г.А. 153  
Ковехова А.В. 322  
Коновалов А.А. 334  
Конюхов В.Ю. 148  
Копосов Н.А. 150  
Копытин К.А. 300  
Косивцов Ю.Ю. 184, 442  
Костюков И.А. 137, 437  
Кравченко В.Д. 156  
Кравчук Д.А. 269  
Краснякова И.О. 107
- Краснякова Т.В. 107  
Крисанова В.А. 160  
Крутских И.И. 242  
Кручинина Н.Е. 382  
Крючкова Т.А. 20, 173, 213, 324, 367  
Кудряшов Н.И. 148  
Кузнецова Е.С. 168, 179, 245  
Кузнецова И.И. 170  
Кузнецов В.Л. 87, 153  
Кузьмина А.В. 24  
Кузьмина К.С. 150  
Куликова М.В. 114  
Куликов М.М. 162  
Культин Д.Ю. 170  
Кунарева А.А. 217  
Кунин А.В. 162, 254, 394  
Курагин А.А. 91  
Куранова Н.Н. 330  
Курбатов Н.С. 433  
Курохтина А.А. 264  
Кустов А.Л. 190  
Кустов Л.М. 170, 190  
Кушнарева О.П. 165  
Кушнир Р.А. 330  
Кыдралиева К.А. 96
- Лагода Н.А. 264  
Лазаренко А.С. 173, 324  
Лакина Н.В. 91  
Ларина А.И. 206  
Ларина Е.В. 264  
Лебедева О.К. 170  
Леонова М.К. 179  
ЛеТхи Май Хыонг 409  
Лефедова О.В. 102, 175, 177  
Либерман Е.Ю. 274  
Липин А.А. 160  
Лисицын А.С. 181  
Лисичкин Д.Р. 197, 215, 311  
Локтев А.С. 84  
Лопаткин С.В. 440  
Луговой Ю.В. 184, 442  
Луканов М.М. 356  
Лукашов М.О. 187  
Любавина В.В. 306
- Мавров В.А. 387  
Макаревич Н.А. 415, 417
- Макарова А.С. 430  
Макаров С.В. 430  
Макова А.С. 190  
Макрушин Н.А. 272  
Малышкина В.В. 47  
Малышкин Б.Ю. 396  
Мальгин И.В. 199  
Мамедов С.Э. 19  
Манаенков О.В. 193, 197  
Манахов А.М. 230  
Маркарян А.А. 196  
Маркова Е.Б. 297  
Маркова М.Е. 91  
Марков А.Н. 362  
Марченко А.В. 44  
Массалимов И.А. 125, 380  
Матвеева В.Г. 193, 197, 215, 311, 313  
Медведева А.С. 135  
Меледин А.Ю. 207  
Меньщиков И.Е. 74, 277, 284, 387  
Миненкова И.В. 245  
Митберг Э.Б. 119  
Митченко С.А. 107  
Михаленко И.И. 334, 342  
Михлибаева Д.Ж. 203  
Молчанов В.П. 311, 313, 442  
Мордкович В.З. 119, 287, 320  
Мороз Б.Л. 78  
Морохова Е.С. 431  
Мосеенков С.И. 87, 153  
Москова А.В. 125, 380  
Мостова Е.М. 405, 409  
Мурдмаа К.О. 433  
Мустафин А.Г. 125, 380  
Мухин В.М. 199  
Мячина М.А. 27, 139, 202, 420
- Назарова Н.П. 99  
Назаров В.В. 139, 202, 420  
Найденко Е.В. 430  
Накисько Е.Ю. 139, 420  
Насуллаев Х.А. 203  
Натареев С.В. 206, 252  
Немцева М.П. 177  
Нестеренко С.Н. 170  
Никитин К.А. 207, 208, 228  
Никифоров А.И. 156

- Никифорова Т.Е. 302, 339, 401, 402, 428  
 Николаенко Я.И. 210  
 Никонов Р.А. 213  
 Никошвили Л.Ж. 197, 215, 217  
 Новиков А.С. 356  
 Новиков Р.А. 424  
 Нуждин А.Л. 78
- Обухов Е.О. 220  
 Овчинников Н.А. 431  
 Овчинников Н.Л. 353  
 Ойдинов М.Х. 88  
 Окунева Е.В. 360  
 Омаров Ш.О. 64  
 Орехов Я.Д. 224  
 Осадчая Т.Ю. 228  
 Осипенко Е.В. 375  
 Осмоловская О.М. 196, 240  
 Осмоловский М.Г. 196, 240  
 Охлопкова Л.Б. 221
- Павлова Н.С. 426  
 Павлов А.С. 184  
 Паланкочев Т.А. 230  
 Панасенко А.Е. 144, 231  
 Панкратов Д.А. 96  
 Папулова Э.Л. 426  
 Пархачева А.А. 53, 337, 369  
 Пастухова Ж.Ю. 234  
 Перминова Л.В. 153  
 Петухова Г.А. 179, 238  
 Петухов А.Н. 362  
 Пец М.И. 137, 437  
 Писаренко Е.В. 281  
 Подурец А.А. 196, 240  
 Покровская Е.А. 260  
 Пономарев А.Б. 281  
 Пономарев И.В. 387  
 Поплавский А.В. 396  
 Попов А.Г. 224  
 Потолоков В.Н. 396  
 Прибылов А.А. 433  
 Прозоров Д.А. 208, 260, 294  
 Просвирин И.П. 221  
 Пряжникова В.Г. 428  
 Пряхин Н.Д. 242
- Пугачева Е.В. 130, 132  
 Пыцкий И.С. 168, 245  
 Радина А.Д. 422  
 Разницына В.М. 247  
 Романенко Ю.Е. 330  
 Ростовщикова Т.Н. 250  
 Рубец А.И. 133  
 Румянцева Т.А. 412, 424  
 Румянцев Р.Н. 269, 426, 431  
 Рухов А.В. 130, 132  
 Рябиков А.А. 252  
 Рязанцева М.В. 71
- Садоян Д.Г. 367  
 Сакаева Н.С. 440  
 Сальников А.В. 257  
 Сальникова Н.В. 260  
 Сальникова О.Ю. 262  
 Сатикова Е.А. 390  
 Сафарова С.Р. 122  
 Сахарова Ю.Н. 254  
 Севергина Е.С. 269  
 Семенов И.П. 266, 396  
 Сергеева А.С. 144  
 Серегина Л.К. 272  
 Сиднев В.Б. 133  
 Сидоренко А.Ю. 64  
 Сидоров А.И. 91, 217, 311  
 Синева Л.В. 119, 287, 320  
 Синило Д.А. 291  
 Смирнова А.А. 431  
 Смирнова М.В. 440  
 Смирнова С.С. 297  
 Смирнов Д.В. 294  
 Смирнов Е.П. 260, 330  
 Смирнов Н.Н. 373, 394  
 Соболев А.В. 300  
 Соколова А.В. 311  
 Соколова А.Н. 220  
 Соколов И.А. 196  
 Соловцова О.В. 387  
 Сотникова А.Е. 306  
 Софронов А.Р. 302  
 Старцев В.И. 199  
 Столяров В.Д. 309  
 Стоянова А.Д. 150  
 Строганова Т.Е. 426, 431  
 Стулов Д.А. 405  
 Сулейманов Е.В. 337, 369  
 Сульман А.М. 311, 313
- Сульман М.Г. 91, 184, 193, 442  
 Сырбу С.А. 414
- Талипов Р.Ф. 328  
 Твардовский А.В. 316, 363  
 Телегин Ф.Ю. 428  
 Тихонов Б.Б. 311  
 Токранов А.А. 371  
 Токранова Е.О. 371  
 Томина Е.В. 242  
 Травкина О.С. 128, 375  
 Третьяков С.И. 415  
 Трошкина И.Д. 47  
 Турдиева Д.П. 203  
 Тухватшин В.С. 328
- Ульянова В.А. 348  
 Урванов С.А. 287  
 Усачева Т.Р. 330  
 Усов Н.О. 342
- Фам Тхи Лан 330  
 Федорова А.А. 102  
 Федотов А.С. 117  
 Филатов Н.И. 387  
 Флид В.Р. 104, 360  
 Фомкин А.А. 13, 277, 284, 316, 350, 363, 387  
 Фролов Г.А. 179
- Хабарова И.А. 71  
 Хабилов Р.Э. 203  
 Хаитбаев А.Х. 141  
 Хайдарова С.С. 141  
 Хайрулин С.Р. 221, 257  
 Хозина Е.В. 387  
 Холмейдик А.Н. 144, 231
- Цветков Д.Ю. 91  
 Цодиков М.В. 117  
 Цыганенко А.А. 390
- Чалов К.В. 184  
 Чередниченко А.Г. 20, 173, 213, 324, 367  
 Чернышев И.В. 170  
 Чикалин В.Ю. 266  
 Чистяков А.В. 41  
 Чистяченко Ю.С. 440  
 Чугаев С.С. 74, 277



- Шабельская Н.П. 348  
Шамсиев Р.С. 104  
Шаркина В.И. 272  
Шафигулин Р.В. 81, 247  
Шевцов Т.В. 87  
Шевченко А.А. 281  
Шевченко Б.В. 382  
Шевченко О. 238  
Шелепин И.В. 274  
Шелякин И.Д. 74, 277  
Шергин Я.В. 390  
Шешко Т.Ф. 20, 173, 213, 324, 367  
Школин А.В. 74, 277, 284, 350, 387  
Шляпин Д.А. 250
- Шмидт А.Ф. 264  
Шуваракова Е.И. 48  
Шуткин А.С. 133
- Юнусов М.П. 203  
Юркин Е.П. 357
- Явсин Д.А. 250  
Яковлев В.А. 55  
Яковлев В.Ю. 284, 350  
Яновский Л.С. 345  
Ярыкин Д.И. 148  
Яшина Н.И. 199  
Яшин Д.В. 353  
Яшкова Д.Н. 373, 394  
Яшник С.А. 257
- Artyushin A.S. 34
- Balandina K.S. 332  
Balykina E.A. 51  
Belousov A.S. 51
- Dang Tran Tho 426
- Filatova N.V. 34
- Guskov V.Yu. 332
- Kosenko N.F. 34  
Kulikova V.G. 332
- Le Thi Mai Huong 426
- Parkhacheva A.A. 51
- Sharafutdinova Yu.F. 332  
Suleimanov E.V. 51
- Tsyganenko A.A. 326
- Uteeva Z.D. 332