



Катализаторы и Адсорбенты



Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов

Материалы VII Всероссийской научной конференции
(г. Суздаль, 28 июня – 1 июля 2023 г.)



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет
Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
Научный совет РАН по физической химии

**АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ
ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ
ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
И АДСОРБЕНТОВ**

*Материалы VII Всероссийской научной конференции
(г. Суздаль, 28 июня – 1 июля 2023 г.)*

ISBN 978-5-907753-35-8

УДК 544.47+544.723(063)
ББК 24.544+24.583я431
А43

Ответственные редакторы:

Афинеевский Андрей Владимирович, кандидат химических наук, младший научный сотрудник (Ивановский государственный химико-технологический университет)
Румянцев Руслан Николаевич, кандидат технических наук, декан факультета заочного обучения и адресной профессиональной подготовки (Ивановский государственный химико-технологический университет)

А43 **Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов** : материалы VII Всероссийской научной конференции (г. Суздаль, 28 июня – 1 июля 2023 г.) / М-во науки и высшего образования Рос. Федерации, Ивановский гос. химико-технологический ун-т, Ин-т физ. химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Науч. совет РАН по физ. химии ; под ред. А. В. Афинеевского, Р. Н. Румянцева. — Казань : Бук, 2023. — 600 с. — Текст : электронный.

ISBN 978-5-907753-35-8.

В сборнике опубликованы тезисы и материалы докладов VII Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов», прошедшей с 28 июня по 1 июля 2023 г. в г. Суздале (Владимирская область) .

УДК 544.47+544.723(063)
ББК 24.544+24.583я431

© Ивановский государственный
химико-технологический университет, 2023

ОРГАНИЗАТОРЫ

Ивановский государственный химико-технологический университет;
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук;
Научный совет Российской академии наук по физической химии.

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель конференции

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

Председатель научного комитета

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

Сопредседатели

Койфман О.И. академик РАН, 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

Tran Dai Lam директор Института Тропических технологий
Вьетнамской Академии наук и технологий

Le Thi Mai Huong к.т.н., Институт технологии редких и радиоактивных
элементов (Ханой, Вьетнам)

*Сафармамад-
зода С.М.* д.х.н., профессор, проректор по науке и инновациям
Таджикского национального университета (г. Душанбе,
Республика Таджикистан)

Агафонов А.В. д.х.н., профессор, ИХР РАН (г. Иваново)

Афинеевский А.В. к.х.н., ИГХТУ (г. Иваново)
Голосман Е.З. д.х.н., профессор, НИАП-КАТАЛИЗАТОР
(г. Новомосковск)
Гордеева Л.Г. д.х.н., ИК им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск)
Захаров Н.А. д.ф.-м.н., профессор, ИОНХ РАН (г. Москва)
Исупова Л.А. д.х.н., ИК им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск)
Князев А.В. д.х.н., профессор, ННГУ им. Лобачевского Н.И.
(г. Нижний Новгород)
Конюхов В.Ю. д.х.н., профессор, РХТУ им. Д.И. Менделеева
(г. Москва)
Косивцов Ю.Ю. д.т.н., профессор, ТвГТУ (г. Тверь)
Кунин А.В. к.т.н., доцент, ИГХТУ (г.Иваново)
Кустов Л.М. д.х.н., профессор, ИОХ РАН (г. Москва)
Михаленко И.И. д.х.н., профессор, РУДН (г. Москва)
Савостьянов А.П. д.т.н., профессор, ЮРГПУ(НПИ) (г. Новочеркасск)
Смирнов Н.Н. д.т.н., профессор, ИГХТУ (г. Иваново)
Сульман М.Г. д.х.н., профессор, ТвГТУ (г. Тверь)
Тарасов А.В. к.х.н., директор ООО НПП «Технофильтр»
(г. Владимир)
Усачева Т.Р. д.х.н., зав. каф., ИГХТУ (г. Иваново)
Флид В.Р. д.х.н., профессор, РТУ МИРЭА (ИТХТ
им. М.В. Ломоносова) (г. Москва)

Члены локального организационного комитета

Смирнов Д.В. к.т.н., ИГХТУ (г. Иваново)
Никитин К.А. ИГХТУ (г. Иваново)
Курникова А.А. ИГХТУ (г. Иваново)
Севергина Е.С. ИГХТУ (г. Иваново)
Сахарова Ю.Н. ИГХТУ (г. Иваново)

СПОНСОРЫ



ООО Научно-производственное предприятие «Технофильтр»



Научно-производственный Торгово-Сервисный Центр «ХромоСиб»
Хроматография и лабораторное оборудование



ООО «НКЦ «ЛАБТЕСТ»



АО ИВХИМПРОМ



ООО Научно-проектный центр «Акрон инжиниринг»



ООО «Газпромнефть – Промышленные инновации»



ООО «Щелковский катализаторный завод»

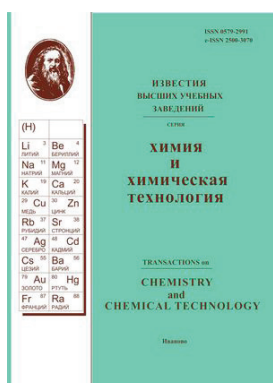


Научно-производственный холдинг NTS



ООО «НПФ «Мета-хром»»

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ПАРТНЕРЫ



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



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

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



Катализаторы и Адсорбенты



ЛАБТЕСТ

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОРОШКОВ И
ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

www.lab-test.ru
info@lab-test.ru
+7495-256-24-84



Компания ООО «НКЦ «ЛАБТЕСТ» имеет 20-летний опыт работы в сфере поставок и обслуживания исследовательского оборудования.

ТЕХНИЧЕСКОЕ
ОБСЛУЖИВАНИЕ

МЕТОДИЧЕСКАЯ
ПОДДЕРЖКА

ПОДБОР
КОМПЛЕКТУЮЩИХ

N₂

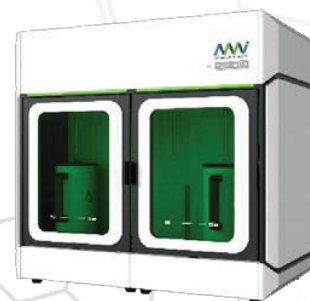
Ar

He

Kr

АДСОРБЦИОННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

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



ХЕМОСОРБЦИОННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

- Хемосорбционные анализаторы;
- Микрореакторы;
- Полупромышленные реакторные установки.



СПЕКТРАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И ПРОБОПОДГОТОВКА

- Энергодисперсионные рентгенофлуоресцентные спектрометры;
- Лабораторные планетарные мельницы;
- Лабораторные прессы.



ПРОВЕДЕНИЕ ДЕМОНСТРАЦИОННЫХ АНАЛИЗОВ ВАШИХ ОБРАЗЦОВ В НАШЕЙ ЛАБОРАТОРИИ!

ЭЛЕМЕНТНЫЙ
АНАЛИЗ

ПОДГОТОВКА
ПРОБ

СВОЙСТВА
КАТАЛИЗАТОРОВ

СВОЙСТВА
АДСОРБЕНТОВ

ИЗМЕРЕНИЕ
ПЛОТНОСТИ

119071, Москва, Ленинский пр. 19, стр.1, +7 495 256-24-84, info@lab-test.ru, www.lab-test.ru

Хроматография-Катализ. Оборудование и материалы



Группа компаний Центр «ХромоСиб» – Поставщик / Дистрибьютор / Сервисный центр оборудования и материалов для газовой хроматографии и лабораторного катализа: лабораторный газовый хроматограф «Хромос GX-1000»; лабораторные и пилотные каталитические и технологические установки.



Комплекс хроматографический газовый включает следующий модельный ряд: **штатные; комбинированные; специализированные.**

Штатные: простые, однотипные анализы. **Комбинированные:** 1-2 самостоятельных аналитических канала. **Специализированные:**

Модель «ХромоСиб-ТПГ» (Топливные и Подобные Газы: ПГ, ПНГ, топливный, коксовый, скважный, контактный, факельный, заводские/технологические газы, синтез газ, НИОКР и др.) - одновременное определение постоянных газов (He , H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2), (опционально - H_2S , H_2O), углеводов $\text{C}_1\text{-C}_{6/15}$ в любом их сочетании и соотношении. Расчет инспектируемых параметров газовой смеси.

Модель «ХромоСиб-НП» (НефтеПродукты): определение компонентного, группового, фракционного состава жидких нефтепродуктов - Имитированной дистилляции (*SimDis*); Компонентно-групповой анализ (Детальный Углеводородный Анализ *ДУА/ДНА*).

Модель «ХромоСиб-ПНГП/НИОКР» (Процессы НефтеГазоПереработки/НИОКР) - сопровождение лабораторных технологических/каталитических установок. Балансовые расчеты процесса.

Модель «ХромоСиб-Сера» - определение Легких СероСодержащих Соединений (ЛССС - H_2S , COS , CS_2 , SO_2 , $\text{C}_{1-4}\text{S}_{1-2}\text{H}$) в топливных и подобных газах, в чистых УВ газах, ШФЛУ, СУГ, нефтепродуктах. Отсутствие **НАЛОЖЕНИЯ / ГАШЕНИЯ** пиков ЛССС и УВ. Возможность объединения всех аналитических объектов в одном приборе.

Модель «ХромоСиб-ПЗК» (Процессы Замедленного Коксования).

Российское производство кварцевых капиллярных колонок.

Лабораторные технологические/каталитические установки для изучения процессов НефтеГазо-Переработки

А. Каталитические/технологические установки низкого давления: проточная и проточно-циркуляционная – подбор и исследование катализаторов и сорбентов различных процессов (реактор – кварц/нерж.сталь; объем катализатора/сорбента – 1-50 мл; подача газ/жидкость; $T_{\text{реакт}}=50-1100$ гр.С). В сочетании с хроматографом модели «ХромоСиб-ПНГП/НИОКР».

В. Каталитическая проточная установка высокого давления (до 10 МПа) – подбор и исследование катализаторов, оптимизация каталитических процессов (реактор – металл; объем катализатора – до 50 мл; подача газ/жидкость; $T_{\text{реакт}}$ до 800гр.С). В сочетании с хроматографом модели «ХромоСиб-ПНГП/НИОКР».

С. Каталитическая установка для тестирования микросферических катализатор крекинга по ASTM D 3907-03 и ОСТ (Microactivity Test). В сочетании с хроматографом модели «ХромоСибTM-ПНГП».

Д. Установка по изучению процессов замедленного коксования (в разработке).



Центр «ХромоСиб»
г. Омск, Новосибирск
(3812)-78-76-74; 78-76-43
mail@chromosib.ru
www.chromosib.ru



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

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



Катализаторы и Адсорбенты

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

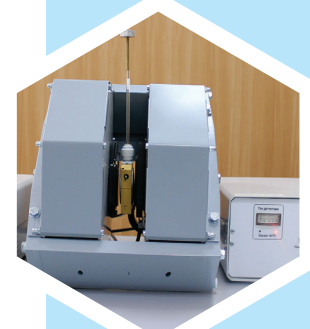
Микроскопы, в том числе с приставками энергодисперсионного анализа состава

**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 rn@isuct.ru

Прозоров Дмитрий Алексеевич prozorovda@mail.ru



Научная программа конференции предполагает проведение устных и стендовых докладов по результатам теоретических и экспериментальных исследований в области актуальных проблем адсорбции и катализа в следующих секциях:

Секция 1. Адсорбенты и их применение

- Кинетика и термодинамика поверхностных явлений;
- Физико-химические основы направленного синтеза функциональных материалов;
- Теория адсорбции, пористости и адсорбционной селективности;
- Использование методов математической обработки при описании поверхностных явлений;
- Промышленная реализация адсорбционных технологий.

Секция 2. Синтез, исследование и технологии гетерогенных катализаторов

- Физико-химические основы синтеза катализаторов;
- Исследования механизмов каталитических реакций;
- Кинетика и математическое моделирование каталитических реакций;
- Дезактивация и регенерация катализаторов;
- Опыт испытаний и эксплуатации катализаторов в промышленных условиях.

АДСОРБЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННАЯ СЕГРЕГАЦИЯ КАК СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ СОСТАВОМ ПОВЕРХНОСТИ И СВОЙСТВАМИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Бухтияров А.В.¹, Стахеев А.Ю.², Бухтияров В.И.¹

¹ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН».

²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН.

Несмотря на большой интерес к исследованию биметаллических нанесенных катализаторов, задача установления причин, приводящих к улучшению их каталитических характеристик по сравнению с монометаллическими аналогами, остается не решенной. На наш взгляд, такая ситуация определяется тем, что структура и состав поверхности таких систем могут существенно изменяться как в результате предварительных обработок катализаторов в различных газовых средах, так и в процессе протекания каталитической реакции. Как следствие, очевидна необходимость проведения систематического исследования таких эффектов современными физико-химическими методами в режимах *in situ* и/или *operando*.

В рамках представляемого доклада будет продемонстрировано, как использование комбинации методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в режиме *in situ*, в том числе с использованием синхротронного излучения, и ИК-спектроскопии диффузного отражения адсорбированного СО позволяет изучать протекание процессов адсорбционно-индуцированной сегрегации и устанавливать возможности ее применения для целенаправленного изменения структуры поверхности Pd-M наночастиц двух типов – со структурой статистического твердого раствора замещения (Pd-Au и Pd-Ag) и с интерметаллидным структурным упорядочением (Pd-In). Показана возможность «тонкой настройки» поверхности биметаллических наночастиц для достижения оптимального баланса активность/селективность в реакциях селективного гидрирования C≡C связи. Исходя из полученных результатов, сформулированы рекомендации по целенаправленному созданию центров нужного типа за счет эффектов адсорбционно индуцированной сегрегации.

АДСОРБЦИИ ЦИАНИДОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ

Фомкин А.А.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Россия, г. Москва. E-mail: fomkinaa@mail.ru.

Углесорбционная технология переработки руд содержащих благородные металлы является эффективным процессом получения золота и серебра [1]. Технологии «уголь в пульпе», а также «кучного выщелачивания» получили широкое распространение в гидрометаллургии благородных металлов. В получаемом растворе часто содержатся цианиды не только золота, но и других ценных металлов, в том числе серебра, платины, меди. Основная проблема применения углеадсорбционной технологии заключается в относительно низкой адсорбционной активности и селективности существующих адсорбентов по $[\text{Au}(\text{CN}_2)]^-$ и $[\text{Ag}(\text{CN}_2)]^-$. В ряде работ рассматриваются подходы увеличения адсорбционной активности, основанные на изменении химического состояния поверхности [2]. В тоже время влиянию структурно-энергетических характеристик адсорбентов, эффектов селективности, не уделяется должного внимания. В связи с этим целью работы является определение оптимальных структурно-энергетических характеристик и причин молекулярно-ситовой селективности микропористых углеродных адсорбентов, используемых в углеадсорбционной технологии адсорбции $[\text{Au}(\text{CN}_2)]^-$. Исследованы структурно-энергетические характеристики ряда промышленных и опытных образцов микропористых углеродных адсорбентов для технологии углесорбционного извлечения ионов золота $[\text{Au}(\text{CN}_2)]^-$ из водных цианидных растворов.

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики углеродных микропористых адсорбентов, используемых в углесорбционной технология переработки золотосодержащих руд

Адсорбент	W_0 , см ³ /г	E_0 , кДж/моль	X_0 , нм	$S_{\text{БЭТ}}$, м ²
ФАД	0.54	20.8	1.16	1070
GW612В (Футомура N)	0.48	19.4	1.24	–
R2515 (Норит)	0.40	22.2	1.08	–
GCN620G (Норит)	0.36	16.3	1.48	650
ИПИ-Т	0.35	24.0	1.00	–
РНО 6×12 (Еврокарб)	0.34	24.7	0.98	664
R03515 (Норит)	0.34	25.2	0.96	710
МеКС	0.31	25.0	0.96	671
ДАС	0.28	18.8	1.28	540
АГ-90	0.27	20.5	1.16	–
АГ-95	0.13	16.8	1.42	275

Из таблицы 1 следует, что используемые адсорбенты имеют развитую микропористую структуру. Средняя эффективная ширина микропор по Дубинину составляет $\langle X_o \rangle = 1.16$ нм, что близко к оптимальной, по энергии адсорбции для адсорбции линейных ионов $[\text{Au}(\text{CN}_2)]^-$, имеющих размеры $(0.801 \times 0.27 \text{ нм})$. По литературным данным наибольшей энергии адсорбции соответствуют поры углеродного адсорбента с размером примерно в ~ 1.6 раза превосходящие максимальный размер адсорбируемых молекул. В нашем случае, этому соответствуют поры с размером ~ 1.26 нм в расчете на максимальный размер ионов, что близко к средней эффективной ширине микропор изученных адсорбентов (табл. 1). Из таблицы 1 следует, что для исследованных углей средняя стандартная характеристическая энергия адсорбции по бензолу, $\langle E_o \rangle = 21.2$ кДж/моль; средний удельный объем микропор, $\langle W_o \rangle = 0.34$ см³/г. Эти оценки качественно совпадают с оценками для активных углей, используемых в разных вариантах пульпосорбционной технологии.

Причина, вызывающая проявление селективности сорбции ионов цианидов золота и серебра, может быть связана с повышением плотности ионов цианида золота, связанной с ориентацией адсорбированных ионов в порах оптимальной ширины. Для обоснования этого вывода провели численное моделирование адсорбции методом Молекулярной динамики, линейных молекул *n*-пентана, схожих по геометрии и имеющих близкие размеры $(0.728 \times 0.49 \text{ нм})$, в щелевидных порах углеродных адсорбентов с шириной микропор 1.1 нм.

Исследована адсорбция единичной молекулы *n*-пентана в щелевидных микропористых углеродных структурах. Численное моделирование проводили в каноническом (N, V, T) ансамбле. Ячейка моделирования, представляла собой куб, с гранями 10 нм, края которого ограничены периодическими граничными условиями. Температура эксперимента составляла 293 К. В вычислениях использовали термостат Андерсена. Для всех систем проводили исследования молекулярно-динамической траектории с временем 2×10^{-9} с. Элементарный шаг интегрирования уравнения движения составил 10^{-15} с. Усреднение параметров системы для обработки результатов численного эксперимента проводили каждые 10^{-12} с. Время достижения равновесных состояний исследованных систем оценивали по изменению полной энергии системы во времени. Оно составляло не более 1×10^{-9} с. Использовали программный пакет *TINKER* и, для уменьшения затрат машинного времени, универсальное атом-атомное силовое поле *OPLSAA*, моделирующее общий потенциал взаимодействия.

Модель адсорбента, представляла собой два графена квадратной формы со стороной около 1.5 нм, находящихся на расстоянии друг от друга равном 1.1 нм по центрам атомов углерода, размещенные в центре ячейки моделирования. Свободные связи атомов углерода на краях графенов были скомпенсированы атомами водорода. В ячейке моделирования вне поры

находилась одна молекула *n*-пентана. Для случаев, когда молекула попадала в пору, производился расчёт плотности вероятности распределения и её пространственной ориентации.

Для достижения статистической достоверности определения положения молекул *n*-пентана в графеновой микропоре усредняли результаты расчеты адсорбции из 30 случайных позиций молекулы в ячейке моделирования. При ширине поры 1.1 нм молекула *n*-пентана в микропорах активного угля преимущественно ориентирована нормально к стенкам. По аналогии, вероятно, такая же ориентация ионов цианида золота приводит к увеличению их числа в единице объема микропор, то есть увеличению адсорбционной активности углеродного адсорбента.

Отсюда следует, что сорбируемость цианидных комплексов разных металлов на одном и том же адсорбенте должна существенно различаться. Повышенная сорбция цианида золота $[\text{Au}(\text{CN}_2)]^-$ по сравнению с цианидом серебра $[\text{Ag}(\text{CN}_2)]^-$ на микропористом углеродном адсорбенте GW612B вероятно обусловлена стерическими соотношениями размеров пор и иона $[\text{Au}(\text{CN}_2)]^-$. В практическом плане это означает, что для увеличения селективности активных углей по конкретному цианиду металла необходимо, чтобы пористая структура адсорбента имела узкое распределение микропор по размерам, соответствующее оптимальному соотношению размера пор и размеров иона цианида. Для иона $[\text{Au}(\text{CN}_2)]^-$ этому соответствуют поры с эффективным размером ~ 1.26 нм

Этот эффект носит общий характер. В частности аналогичные эффекты селективности обнаружены при сорбции тория, урана, нептуния и плутония из водных растворов углеродными сорбентами, импрегнированными смесью фосфорилподанда кислотного типа и нитрата метилтриоктиламмония.

Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием № 122011300053-8 и Планом Научного совета РАН по физической химии, тема № 23-03-460 – 01.

Литература

- [1] Леонов С.Б., Елшин В.В., Дударев В.И., Голодков Ю.Э., Ознобихин Л.М. Получение и применение синтетических углеродных сорбентов для извлечения благородных металлов // Из-во ИГТУ, Иркутск, 1997.
- [2] Картель Н.Т. Адсорбция, адсорбенты и адсорбционные процессы в нанопористых материалах. Сборник материалов. Под ред. А.Ю. Цивадзе. М.: Изд-во «Граница». 2011. С. 381–405.

МЕХАНИЗМ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ СОЕДИНЕНИЙ НОРБОРНЕНОВОГО РЯДА

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

*МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких технологий им. М.В. Ломоносова), Россия, г. Москва. *E-mail: vitaly-flid@yandex.ru.*

Соединения норборненового ряда являются коммерчески доступными субстратами, получаемыми, преимущественно, по реакциям [4+2]-циклоприсоединения из побочных продуктов переработки нефти. Уникальная напряженная норборнановая структура соединений открывает широкие возможности для их квалифицированного применения [1,2].

Нами обнаружена необычная перегруппировка *экзо-/эндо-2-*винилнорборнанов, заключающаяся в практически количественной миграции винильной группы в этилиденую [3]. Процесс протекает в присутствии катализатора Pd / γ -Al₂O₃ (ПК-25) и в атмосфере водорода. Для выявления природы этого явления проведена серия следующих экспериментов [4]. Процесс гидрирования останавливали в момент накопления максимального количества промежуточных продуктов (*эндо/экзо*)-2-винилнорборнанов, ориентируясь на кинетические кривые расходования 5-винилнорборнена. Реактор продували азотом, удаляя из него молекулярный водород. Процесс изомеризации при этом прекращался. Также показано, что в атмосфере молекулярного водорода при использовании чистого носителя (γ -Al₂O₃) изомеризация (*эндо/экзо*)-2-винилнорборнанов не происходит. Таким образом, необходимыми условиями для протекания изомеризации 2-винилнорборнанов в 2-этилиденнорборнаны являются: а) наличие активного компонента – палладия; б) присутствие в реакционной системе водорода.

Для теоретического обоснования полученных результатов и определения ключевых стадий механизма изомеризации (*эндо/экзо*)-2-винилнорборнанов были проведены квантово-химические расчеты.

В качестве модели активного центра рассмотрен кластер Pd₂₁(H)₂, поверхность которого имеет структуру Pd(111). Состояние с мультиплетностью $2S + 1 = 11$ для Pd₂₁(H)₂ является основным, но при адсорбции молекул алкенов или алкинов на поверхности Pd₂₁(H)₂ мультиплетность понижается с 11 до 9. В связи с этим, все дальнейшие расчеты были проведены для состояния с $2S + 1 = 9$.

Известно [4], что на поверхности Pd(111) алкены адсорбируются с образованием $\text{d}\pi$ - σ и η^2 -комплексов. При этом $\text{d}\pi$ - σ -комплексы энергетически более стабильны. Согласно нашим расчетам, адсорбционный комплекс 2-винилнорборнана с Pd₂₁(H)₂ (**1a**), в котором винильная группа связана с

двумя атомами Pd по $\text{di-}\sigma$ -типу характеризуется энергией адсорбции равной -27.6 ккал/моль. Дальнейшие превращения **1a** рассмотрены по двум механизмам, отличающимся порядком стадий гидрирования/дегидрирования. Оптимизированные структуры интермедиатов этих механизмов представлены на рис. 1.

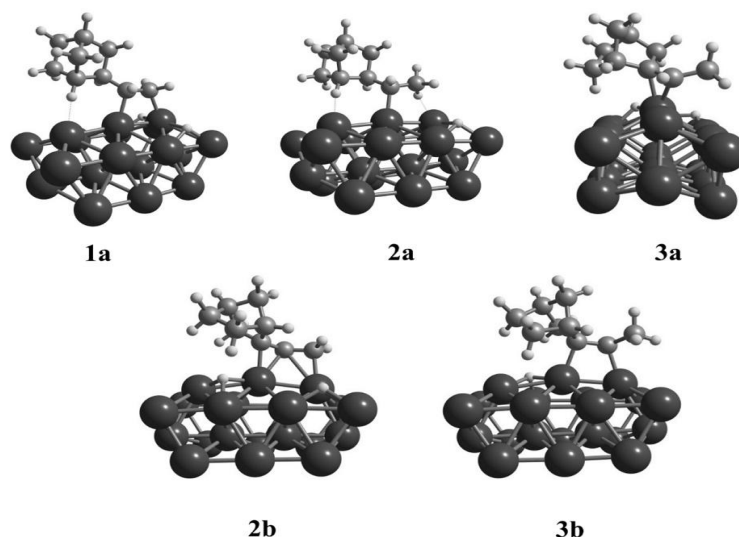


Рис. 1. Оптимизированные структуры интермедиатов изомеризации 2-винилнорборнана в 2-этилиденнорборнан

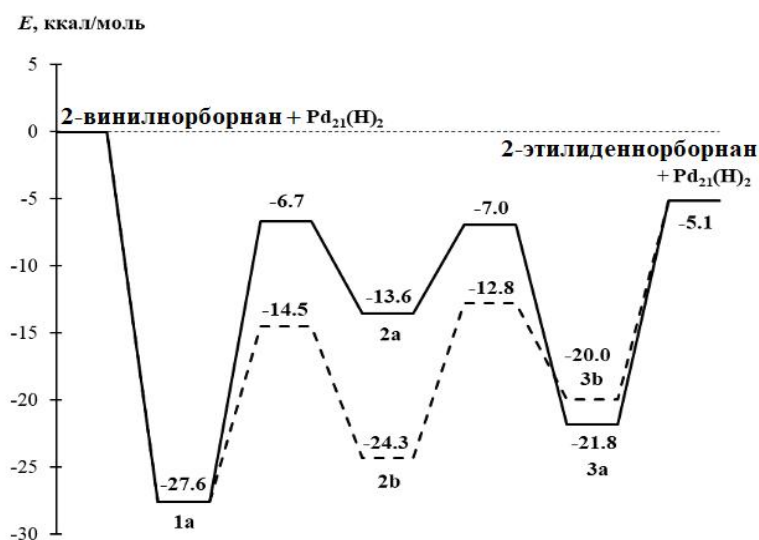


Рис. 2. Энергетические профили изомеризации 2-винилнорборнана в 2-этилиденнорборнан по механизмам А (сплошная) и Б (штриховая) линия

В соответствии с механизмом А **1a** инициируется гидрированием терминальной метиленовой группы (**1a**→**2a**) (Рис. 2). На второй стадии отщепляется атом Н у замещенного атома С (**2a**→**3a**). Механизм Б имеет обратную последовательность стадий. Сначала протекает стадия отрыва атома Н с формированием аллильного фрагмента (**2b**), а затем стадия гидрирования

терминального атома С (**2b**→**3b**). Сравнение энергетических профилей указывает на то, что механизм Б является кинетически более предпочтительным. Так, активационный барьер стадии отрыва Н в механизме Б (13.1 ккал/моль) заметно меньше барьера стадии гидрирования в механизме А (20.9 ккал/моль). Получается, что для изомеризации 2-винилнорборнана наличие преадсорбированного водорода не обязательно. Это можно объяснить тем, что наблюдаемая энергия активации (22.5 ккал/моль) изомеризации 2-винилнорборнана в 2-этилиденнорборнан определяется разностью экстремальных точек на профиле реакции (рис. 4), т.е. -27.6 ккал/моль (**1a**) и -5.1 ккал/моль (десорбция **3a** или **3b**). Другими словами, при отсутствии Н₂ или его малом количестве формируется прочный di-σ адсорбционный комплекс, изомеризация которого требует преодоления значительного активационного барьера.

Известно, что в присутствии преадсорбированного водорода молекулы алкенов связываются с поверхностью Pd по η²-типу, а не di-σ [5]. Моделирование взаимодействия молекулы 2-винилнорборнана с поверхностью Pd₂₁(H)₆ показало, что его энергия адсорбции по η²-типу (рис. 5) равна -18.3 ккал/моль, что на 9.3 ккал/моль меньше (в абсолютном значении) энергии адсорбции этой молекулы в структуре **1a**. В таком случае и энергия активации изомеризации 2-винилнорборнана в 2-этилиденнорборнан будет меньше на эту же величину.

Таким образом, из совокупности экспериментальных и теоретических данных следует, что миграция двойной связи в 2-винилнорборнанах имеет аллильную природу, и несмотря на наличие в системе молекулярного водорода, протекает существенно быстрее, нежели прямое гидрирование винильной группы.

Квантово-химические расчеты на данном этапе проводились без учета особенностей пространственного строения винилнорборнанов. Кинетические данные позволяют выдвинуть гипотезу, что в результате миграции двойной связи из эндо- и экзо-2-винилнорборнанов образуются соответственно E- и Z-изомеры 2-этилиденнорборнана.

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

Литература

- [1] Flid V.R., Gringolts M.L., Shamsiev R.S., Finkelshtein E.Sh. // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. P. 1169–1205.
- [2] Shorunov S.V., Zarezin D.P., Samoilov V.O., Rudakova M.A., Borisov R.S., Maximov A.L., Bermeshev M.V. // Fuel. 2021. V. 283. P. 118935.
- [3] Zamalyutin V.V., Ryabov A.V., Nichugovskii A.I., Skryabina A.Yu., Tkachenko O.Yu., Flid V.R. // Russ. Chem. Bull. 2022. V. 71. P. 70–75.
- [4] Zamalyutin V.V., Shamsiev R.S., Flid V.R. // Russ. Chem. Bull. 2022. P.2142–2148.
- [5] Shamsiev R.S., Danilov F.O., Morozova T.A., Flid V.R. // Russ. Chem. Bull., 2017, V. 66, P. 401–408.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРУ ВЕРМИКУЛИТА

Гордина Н.Е., Севергина Е.С., Шахова Е.Д., Гусев Г.И., Гуцин А.А.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, г. Иваново. E-mail: esevergina@yandex.ru.

Механохимическая активация в настоящее время успешно применяется для интенсификации технологических процессов в химической промышленности, т.к. она является экологичным методом, исключая образование стоков, а также позволяет ускорить и повысить эффективность химических и физико-химических процессов [1,2]. Вермикулит в свою очередь находит обширное применение в производствах катализа и адсорбции, где он выступает как в роли активного компонента, так и в качестве носителя [3].

Таким образом, использование механохимической активации может способствовать достижению полноты протекания адсорбционно-каталитических процессов на поверхности вермикулита.

В качестве исходного сырья использовался вермикулит Ковдорского месторождения с размером зерен до 0,6 мм. Механохимическая активация осуществлялась в ролико-кольцевой вибромельнице VM-4 (Чехия). Время измельчения варьировалось в пределах 0÷30 мин, что соответствует количеству подведенной к измельчаемому веществу энергии от 263,3 Дж/г до 1579,8 Дж/г соответственно.

В результате полученных данных рентгенофазового анализа, было выявлено, что с увеличением времени активации происходило накопление дефектов кристаллической решетки вермикулита, а область когерентного рассеяния (ОКР) уменьшались, что объясняется вытеснением и перестройкой вакансий для ОН-групп в минерале (табл. 1). Результаты исследования величин удельной поверхности показали, что при активации в течение 10 мин данная величина возрастает практически в 10 раз по сравнению с исходным вермикулитом, а при 30 мин – уменьшается (табл. 1), что объясняется различиями структуры фаз. Из этого следует, что обработка в течение 30 мин и более нецелесообразна, так как практически полностью разрушается кристаллическая структура минерала.

В процессе механохимической активации на вермикулит наблюдались процессы, связанные с диспергированием и расслоением слюдяного пакета. При этом изменения в минерале происходили пропорционально количеству подведенной энергии.

Таблица 1. Характеристика микроструктуры кристаллической решетки вермикулита при различном времени активации

Время активации	ОКР, нм	Микродеформации, %	S _{уд} , м ² /г
0 мин	260±5	0,41±0,05	5,9±0,5
5 мин	216±5	0,54±0,05	20,7±0,5
10 мин	184±5	0,71±0,05	54,4±0,5
30 мин	122±5	0,91±0,05	30,5±0,5

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010).

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Литература

- [1] Prokofiev, V. Yu. Investigation of the mechanochemical synthesis of NaA zeolite from metakaolin in impact-shear mills / V. Yu. Prokofiev, N.E. Gordina, A.B. Zhidkova // Applied Clay Science. – 2012. – Vol. 85 (7). – P. 1077–1082.
- [2] Аввакумов Е. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. – Litres, 2022.
- [3] Холмуродова С. А., Аликулов А. Р., Тураев Х. Х. и др. Активация вермикулита в сильных кислотах и модификация его различными мономерами // Academic research in educational sciences. – 2022. – Т. 3. – № 12. – С. 601–611.

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ГАЗОВОГО БЕНЗИНА НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЮЩЕМ КОМПОЗИЦИОННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Абасов С.И., Тагиев Д.Б., Мамедова М.Т., Зарбалиев Р.Р., Насибова А.Р.

Институт Нефтехимических Процессов имени Ю.Г. Мамедалиева Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики. Азербайджан, г. Баку. E-mail: memmedova-melahet@mail.ru.

Ужесточение требований к моторным топливам требует замены высокооктановых ароматических компонентов бензинов разветвленными алканами с аналогичными свойствами. В связи с этим перевод переработки смеси н-алканов с дегидроциклизации на изомеризацию стал проблемой, требующей своего решения. Ключевым фактором в решении этой проблемы является снижение температуры процесса для обеспечения структурной изомеризации. Таким образом, возникает необходимость подбора ус-

ловий и катализаторов, позволяющих проводить процесс при относительно низких температурах. Катализаторы на основе сульфатированного диоксида циркония все чаще исследуются в качестве катализаторов низкотемпературной изомеризации.

В настоящей работе изучена активность композиционного катализатора (КК), состоящей из модифицированного кобальтом цеолита HZSM-5 и сульфатированного диоксида циркония ($0.4\% \text{Co}/\text{HZSM-5}/6.0\% \text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$), в изомеризационной конверсии газового бензина (ГБ).

Исследования показывают, что изомеризация ГБ не происходит на отдельных компонентах композиционного каталитического система. $\text{Co}/\text{HZSM-5}$ неактивен при 140–200 °С, а $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (SZ) очень быстро теряет активность, а каталитическая система, состоящая из этих компонентов, проявляет высокую изомеризующую активность при превращении газового бензина.

Из результатов, представленных в таблице, видно, что основным продуктом превращения ГБ на $0.4\% \text{Co}/\text{HZSM-5}/6.0\% \text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ являются изо- C_5 - C_7 алканы и из этих данных можно сделать вывод, что основными конвертируемыми компонентами при конверсии ГБ на КК являются углеводороды C_4 - и C_{7+} , а образующиеся продуктами: н- C_5 , изо- C_5 и изо- C_6 . Следовательно в процессе превращения ГБ C_4 - и C_{7+} образуют бимолекулярный интермедиат [C_4 - C_{7+}] в последующем которая расщепляется на изо- C_5 и C_6 или до н- C_5 и изо- C_6 . Таким образом, высокомолекулярные и низкомолекулярные компоненты ГБ превращаются в среднемолекулярные компоненты. Такое усреднение обусловлено преимуществом получения изомеров над КК.

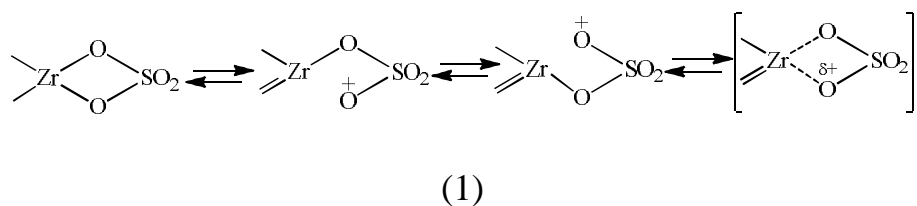
Эти данные указывают образование бимолекулярных интермедиатов и их последующее изомеризацию и гидрорасщеплению в соответствующие продукты. С повышением температуры выход изомерных продуктов понижается.

Таблица. Температурная зависимость превращения ГБ на катализаторе $0.4\% \text{Co}/\text{HZSM-5}/6.0\% \text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$. $\text{H}_2:\text{CH}=1:3$; объемная скорость ГБ = 2ч^{-1} , $\tau = 30$ мин

Т, °С	ΣC_4	iC ₅	C ₅	iC ₆	C ₆	iC ₇	ΣC_{7+}
	Состав исходного газового бензина, %						
	5.5	25.2	19.2	18	8.4	5.4	18
Состав катализата, %							
180	1.0	37.5	26	23.3	2.6	4.0	5.8
200	0.7	30.2	28.1	22	2.8	12	4.2
220	0.5	28	32.6	18.8	2.5	14.4	3.5

Превращение ГБ на КК можно представить полистадийной схемой. С начала происходит мономолекулярная активация алкана входящего в состав ГБ в результате взаимодействие с активными центрами КК. Такими центрами на КК могут быть люсовские кислотные центры, представляю-

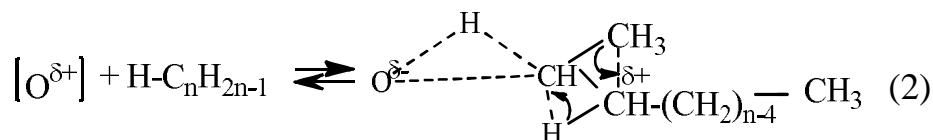
щие собой электрофильные атомы кислорода, которые могут возникать в результате подвижного равновесия в системе $\text{SO}_4^{2-} - \text{ZrO}_2$:



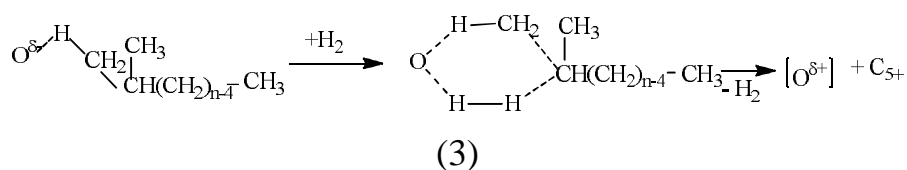
или



Взаимодействие n-алкана с подобным центром приводит к образованию алкоксигрупп с избытком положительного заряда и их последующей стабилизацией посредством миграции метильной группы и переносом гидридных ионов, характерных для скелетной изомеризации.

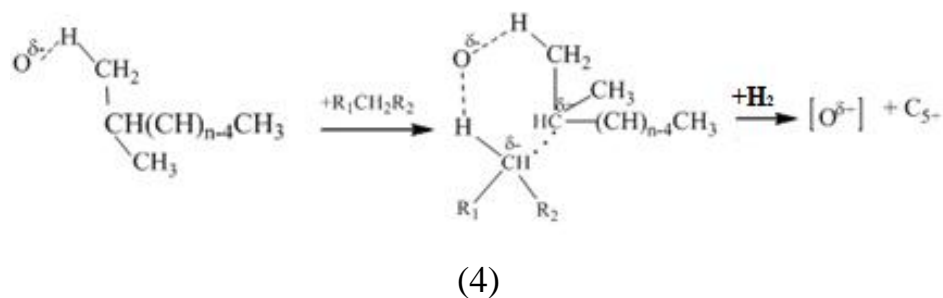


Взаимодействие образовавшихся мономолекулярных интермедиатов молекулами водорода способствует десорбции продуктов по схеме (3):



Водород способен гидрировать С-С связь с образованием низкомолекулярных продуктов (β -расщепление изоалканов) и с повышением температуры вклад этой реакции возрастает.

Взаимодействия образованного мономолекулярного имтермедиата с другим – низкомолекулярным компонентом (C_4 .) ГБ приводит к образованию бимолекулярного интермедиата, его изомеризацию и гидрорасщеплению в продукты:



В этом случае взаимодействие молекул водорода с SZ по схеме (3) заменяется вторым – низкомолекулярным н-алканом: молекулы низкомолекулярного н-алкана сильно поляризуются в результате смещения имеющего избыточного положительного заряда атом водорода по направлению к $\text{O}^{\delta-}$, алкильная группа с избыточным отрицательным зарядом притягивается положительно заряженным атомом углерода промежуточного соединения, образованного первичным алканом. Второй, низкомолекулярный алкан может конкурировать с первичным высокомолекулярным алканом за взаимодействие с SZ по схеме (2) за счет бифункционального характера превращения:

Таким образом, при превращении ГБ на КК в системе происходит сопряжение двух реакций – изомеризация и гидрорасщепление. Вовлечение смеси газообразных C_4 - и жидких C_{7+} парафинов ГБ в сопряженный процесс образования бимолекулярных интермедиатов и их гидрорасщепление в C_5 - C_6 парафины, позволяет в едином реакционном системе утилизировать побочные газообразные продукты, приводя эти процессы в соответствии с требованиями «зеленой химии», также упростить и интенсифицировать их.

ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРКАСОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА АЭРОБНОГО ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЕССЕРИВАНИЯ

Акопян А.В., Есева Е.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Россия, г. Москва. E-mail: arvchem@yandex.ru.

Процесс окислительного обессеривания является перспективным безводородным методом, позволяющим снижать содержание общей серы как в сырой нефти, так и в продуктах ее переработки. Интерес к данному процессу обусловлен как мягкими условиями проведения процесса, так и его

простотой. В качестве окислителей зачастую используют пероксид водорода, алкилпероксиды, неорганические окислители, озон, кислород. При этом наибольший интерес с практической точки зрения представляет использование кислорода воздуха в качестве окислителя. Важным аспектом для проведения процесса аэробного окислительного обессеривания является подбор катализатора, который бы позволял эффективно активировать кислород воздуха, а также селективно окислять серосодержащие соединения в конкурентной углеводородной среде.

В настоящей работе были синтезированы катализаторы на основе модифицированных азотсодержащими фрагментами пористых ароматических каркасов PAF-20 и PAF-30, содержащие полиоксометаллаты типа Андерсона в качестве активной фазы для процесса аэробного окислительного обессеривания. Синтезированные катализаторы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов (ИК-спектроскопия, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, рентгеновская фотоэлектронная микроскопия).

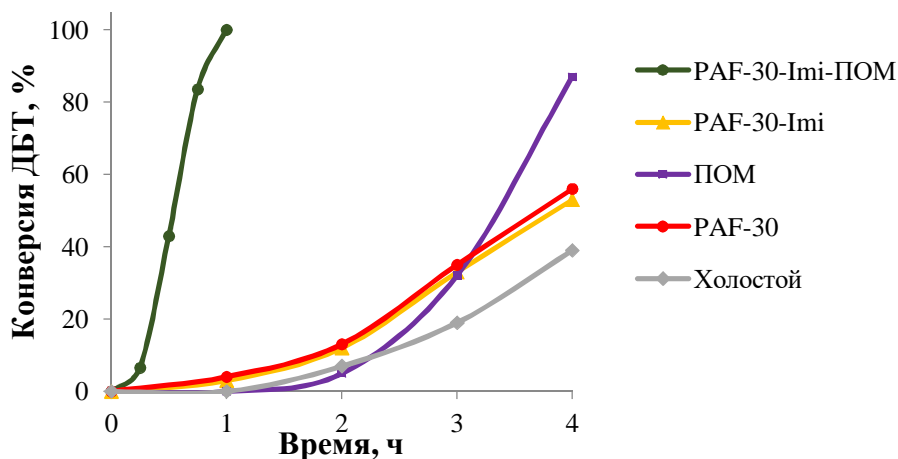


Рис. 1. Сравнение активности синтезированных катализаторов на основе модифицированного PAF-30.

Условия реакции: 25 мл МС, 0,06 масс. % кат., 130 °С, 6 л/ч, 450 об/мин

Активность синтезированных катализаторов исследовали в аэробном окислении модельной смеси, содержащей дибензотиофен в качестве субстрата. Показано, что наибольшей активностью обладает катализатор PAF-30-Imi-ПОМ, в присутствии которого достигается 100 % конверсия ДБТ за 1 ч при 130 °С. Согласно физико-химическим исследованиям высокая эффективность данного катализатора может быть связана с высокой дисперсностью активной фазы на поверхности модифицированного носителя. Исследованы закономерности окисления дибензотиофена в присутствии PAF-30-Imi-ПОМ с варьированием количества катализатора, температуры и скорости воздушного потока. Изучена активность катализатора PAF-30-Imi-ПОМ в окислении основных классов серосодержащих соединений: меркаптанов, сульфидов и конденсированных производных тиофена. По-

казано, что синтезированный катализатор позволяет проводить аэробное окисление основных классов сернистых соединений нефтяного происхождения. Изучена стабильность катализатора при регенерации после каждого цикла использования, эффективность работы которого сохраняется на протяжении 5 циклов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10044, <https://rscf.ru/project/22-79-10044/>.

СИНТЕЗ ZnO ПРИ ГОРЕНИИ ГЕЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СМЕСИ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ФЕНОЛА

**Амосов А.П.¹, Новиков В.А.¹, Качкин Е.М.¹, Крюков Н.А.¹, Титов А.А.¹,
Соснин И.М.², Мерсон Д.Л.²**

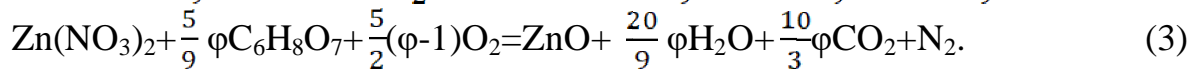
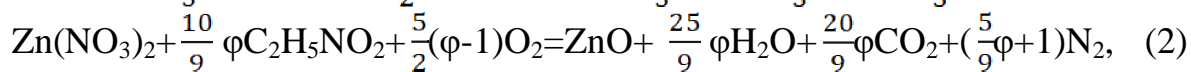
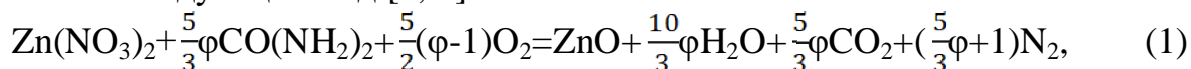
¹*Самарский государственный технический университет, Россия, г. Самара.*

E-mail: egundor@yandex.ru.

²*Тольяттинский государственный университет, Россия, г. Тольятти.*

Наноразмерный порошок оксида цинка ZnO проявляет высокую фотокаталитическую активность при разложении такого токсичного загрязнителя сточных вод широкого круга промышленных предприятий как фенол C₆H₅OH и его производные под действием электромагнитного излучения (ультрафиолетового и видимого) без образования вторичных токсичных продуктов [1]. Среди существующих методов получения нанопорошка ZnO выделяется своей простотой, энергосбережением и высокой производительностью процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) оксидов в режиме горения геля окислительно-восстановительной смеси реагентов, что делает его привлекательным для создания технологий промышленного производства нанопорошка ZnO [2]. При СВС оксида цинка используются такие наиболее распространенные реагенты как окислитель нитрат цинка Zn(NO₃)₂ и восстановители (топлива) глицин C₂H₅NO₂, мочевины CO(NH₂)₂ и лимонная кислота C₆H₈O₇ [3, 4]. Гель может образовываться двояким образом: как из водного раствора смеси реагентов при испарении растворителя (процесс СВС-Р), так и из смеси исходных сухих реагентов при их увлажнении за счет гигроскопичности из окружающего воздуха (процесс СВС-Г), но в обоих случаях ZnO синтезируется при горении геля.

Уравнения реакций синтеза с использованием указанных реагентов имеют следующий вид [3, 4]:



В уравнениях (1)-(3) безразмерный параметр φ характеризует соотношение топлива и окислителя в смеси реагентов. Он показывает, что при $\varphi < 1$ при горении геля смеси реагентов выделяется избыточный кислород, а при $\varphi > 1$, наоборот, потребляется недостающий для полного окисления элементов кислород из окружающей атмосферы.

Нагрев раствора (СВС-Р) или геля (СВС-Г) смеси реагентов производится в металлическом сосуде с плоским дном на электрической плитке и приводит к самопроизвольному самовоспламенению и горению. После окончания горения в сосуде остается рыхлый или плотный спек твердых продуктов горения, масса которого зависит от режима горения, который, в свою очередь, зависит от вида топлива и величины параметра φ [3, 4]. В случае глицина при $0,5 \leq \varphi \leq 1,5$ реакция СВС-Р проходит в наиболее интенсивном взрывном режиме из-за близости к оптимальному при $\varphi = 1$ соотношению топлива и окислителя с резким, почти полным выбросом продукта из реакционного сосуда. При $\varphi < 0,5$ и при $\varphi > 1,5$ исходная смесь реагентов в растворе содержит избыток окислителя или топлива соответственно, и реакция растворного СВС оксида цинка проходит в более спокойном режиме без резкого выброса продукта из сосуда. Для практического применения больше всего подходит значение $\varphi = 2$ с образованием легко разрушаемого порошка с его сохранением в сосуде. В случае другого топлива – лимонной кислоты при изменении φ режим горения не меняется – это тление, которое становится все более длительным при увеличении φ . Характерной особенностью является образование из геля пены, которая увеличивается в объеме и выходит за пределы сосуда, застывает в виде высокопористой легко разрушимой массы из очень мелкого порошка. В случае третьего топлива – мочевины реакция СВС идет в виде непродолжительного интенсивного беспламенного горения. Продукт получается в виде порошка, спекшегося и трудно извлекаемого из сосуда при $\varphi < 2,5$ и не спекшегося и легко извлекаемого при $\varphi \geq 2,5$.

При реализации процесса СВС-Г с использованием сухих смесей реагентов горение начинается значительно быстрее, чем в случае растворенных реагентов, так как в последнем случае много времени тратится на нагрев раствора до кипения воды и на испарение воды до образования геля, но время горения, вид горения, структура синтезированных продуктов горения ZnO в процессе СВС-Г остаются близкими к аналогичным характеристикам процесса и продукта СВС-Р.

Исследование состава и структуры продуктов горения показывает, что они представляют собой порошкообразную смесь кристаллов оксида цинка и аморфной составляющей из недогоревших остатков органического топлива в виде свободного и связанного с водородом, кислородом и азотом углерода, причем содержание углерода может достигать в среднем до 10 % [4, 5] При проведении окислительного отжига (прокаливании) продуктов горения в течение 1 часа при 650 °С в муфельной печи с воздушной атмосферой содержание углерода снижается в среднем до 1 % и прокаленный продукт синтеза приобретает однородную структуру порошкового тела из пористых агломератов размером до 100 мкм, спеченных из четко очерченных кристаллических наноразмерных и субмикронных частиц ZnO со средним размером кристаллитов 40 нм.

Исследование фотокаталитической активности синтезированного ZnO осуществляется в операции разложения фенола, растворенного в 100 мл воды в концентрации 1 мг/л. Частицы ZnO диспергируются в растворе в количестве 1 г/л при помощи ультразвуковой ванны. Процесс фотокаталитического разложения протекает при постоянном помешивании раствора под действием ультрафиолетового излучения с длиной волны 365 нм. Не-прокаленные продукты синтеза, полученные в процессах СВС-Р и СВС-Г, показывают невысокую фотокаталитическую активность, приводя к снижению концентрации фенола на 40–60 % за 5 часов облучения. Прокаливание (650 °С, 1 час) синтезированных продуктов СВС-Р и СВС-Г существенно повышает их фотокаталитическую активность, особенно продуктов СВС-Г, которые за 3,5–4,5 часа ультрафиолетового облучения приводят к практически полному разложению фенола. Лимонную кислоту можно рекомендовать для практического применения в качестве лучшего топлива при малых $\phi = 0,25–0,5$ для получения нанопорошка ZnO с наиболее высокой фотокаталитической активностью в разложении фенола под действием ультрафиолетового облучения.

Однако исследование фотокаталитической активности в разложении фенола при облучении видимым светом в растворе с прокаленными частицами ZnO, полученными с использованием различных топлив, показывает, что фотокаталитическая активность практически одинакова для разных топлив и существенно ниже, чем при ультрафиолетовом облучении, так как даже после 25 часов облучения видимым светом остаточная относительная концентрация фенола остается выше 80%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда по проекту № 22-29-00287.

Литература

- [1] Alberti S., Basciu I., Vocciante M., Ferretti M. Experimental and physico-chemical comparison of ZnO nanoparticles' activity for photocatalytic applications in wastewater treatment // Catalysts. **2021**. Vol. 11. No. 6. P. 678-691.

- [2] Varma A., Mukasyan A., Rogachev A., Manukyan K. Solution combustion synthesis of nanoscale materials // *Chemical Reviews*. **2016**. Vol. 116. No. 23. P. 14493–14586.
- [3] Новиков В.А., Титов А.А., Крюков Н.А., Качкин Е.М. Режимы горения геля нитрата цинка с различными горючими при синтезе нанопорошка оксида цинка // *Современные материалы, техника и технологии*. **2022**. № 2 (41). С. 17-39.
- [4] Amosov A.P., Novikov V.A., Kachkin E.M., Kryukov N.A., Titov A.A., Sosnin I.M., Merson D.L. The solution combustion synthesis of ZnO powder for the photodegradation of phenol // *Ceramics*. **2022**. No. 5. P. 928–946.
- [5] Новиков В.А., Крюков Н.А., Титов А.А., Качкин Е.М. Продукты растворного СВС нанопорошка оксида цинка из нитрата цинка с мочевиной // *Перспективные материалы науки, технологий и производства: сборник научных статей Международной научно-практической конференции (24 мая 2022 года)*. Курск: Юго-Западный государственный университет, **2022**. С. 227–238.

ПРИМЕНЕНИЕ АМОРФНОГО АЛЮМОСИЛИКАТА В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА КАТАЛИЗАТОРА ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

**Андреева А.В.¹, Короткова Н.В.², Глотов А.П.³,
Гусева А.И.⁴, Пимерзин А.А.⁴**

¹ПАО «Газпром-нефть», Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Почтамтская улица, д. 3-5, *Andreeva.AV@gazprom-neft.ru*

²ООО «Газпромнефть – Каталитические системы», Россия, г. Омск, ул. Губкина, д. 1, *Korotkova.NV@omsk.gazprom-neft.ru*

³РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Россия, г. Москва, Ленинский пр-кт, д. 65 к. 1, *Glotov.a@gubkin.ru*

⁴ООО «Газпромнефть-Промышленные Инновации», Россия, г. Санкт-Петербург, МО Коломяги, в Каменку дор, д. 74А, *Guseva.AI@gazprom-neft.ru*, *Pimerzin.AA@gazprom-neft.ru*

Для нефтеперерабатывающей отрасли РФ одной из актуальных является задача повышения эффективности производства дизельных топлив с улучшенными низкотемпературными характеристиками. Оптимальные для эксплуатации в зимних и арктических условиях свойства текучести дизельного топлива (температура помутнения, предельная температура фильтруемости (ПТФ), температура застывания) достигаются за счет снижения содержания высококипящих n-алканов при оптимальном соотношении с n-алканами C₁₀-C₁₇, углеводородами изостроения и моноциклическими аренами.

Наиболее эффективно обеспечить этот баланс возможно в результате процессов депарафинизации на цеолитсодержащем катализаторе с благо-

родными или переходными металлами. Катализаторы на основе Pt, Pd, Ir обладают очень высокой гидрирующей/дегидрирующей активностью, что позволяет проводить процесс в направлении изомеризации, тем самым получать целевой продукт с высоким выходом с минимальным образованием низкомолекулярных продуктов – газа и бензиновой фракции. На катализаторах на основе сульфидов переходных металлов NiMo, NiW, помимо целевых реакций, имеет место крекинг n-алканов, что приводит к потере выхода, иногда существенной. Несмотря на это, спрос на такие катализаторы постоянно повышается за счет более низких требований к сырью и возможности их применения в совмещенном процессе гидроочистки-депарафинизации, не предполагающем технологической возможности отделения сероводорода и аммиака между стадиями.

В композиции катализатора депарафинизации, помимо цеолитов, обеспечивающих изомеризующую функцию (ZSM-22, ZSM-23, ZSM-12 и др.), важно подобрать компонент, активный в превращении высококипящих n-алканов C₂₁-C₂₆, существенно ухудшающих низкотемпературные свойства дизельного топлива, хотя и присутствующих в нем в незначительном количестве (до 0,5 % масс). С этой целью успешно применяется цеолит Y, традиционно используемый в процессах переработки вакуумного газойля (гидрокрекинг, каталитический крекинг). В рамках решения общей задачи, стоящей перед катализаторными производствами, по выпуску продукции, максимально ориентированной на отечественное сырье, были проведены эксперименты по замене цеолита Y в композиции катализатора депарафинизации на аморфный алюмосиликат производства ООО «Газпромнефть – Каталитические системы».

Характеристики алюмосиликатов (АСА) представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики алюмосиликатов

Показатель	Цеолит Y	Образец			
		1	2	3	4
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	8,6	1,5	5,7	8,0	2,8
S _{уд} , м ² /г	615	490	315	345	480
V _{пор} , см ³ /г	0,54	1,328	0,407	0,495	1,153
Общая кислотность, ммоль/г NH ₃	1,02	1,62	1,12	0,76	1,29

Среди образцов АСА для приготовления катализаторов депарафинизации был выбран образец № 2 как наиболее близкий по кислотным свойствам к цеолиту Y. На его основе были приготовлены образцы NiMo-катализаторов депарафинизации, содержащих цеолиты типов MFI, MTT и псевдобемит в качестве связующего (постоянные компоненты – «Kat») и цеолит Y / АСА или их смесь (варьируемые компоненты). Результаты испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты испытаний катализаторов на основе АСА

Показатель	Kat + 10 % Y (прототип)	Kat + 5 % Y + 5 % АСА	Kat + 10 % АСА
Выход ДТ, % масс.	90,1	88,9	92,9
ПТФ ДТ, °С	минус 31	минус 39	минус 38

Повышение выхода и снижение ПТФ дизельного топлива при полной замене цеолита Y на алюмосиликат, вероятно, связано с удалением высококипящих n-алканов, которые в большей степени крекируются на катализаторе с АСА, при этом полученные продукты остаются в диапазоне выкипания дизельной фракции, что проиллюстрировано на рисунке 1.

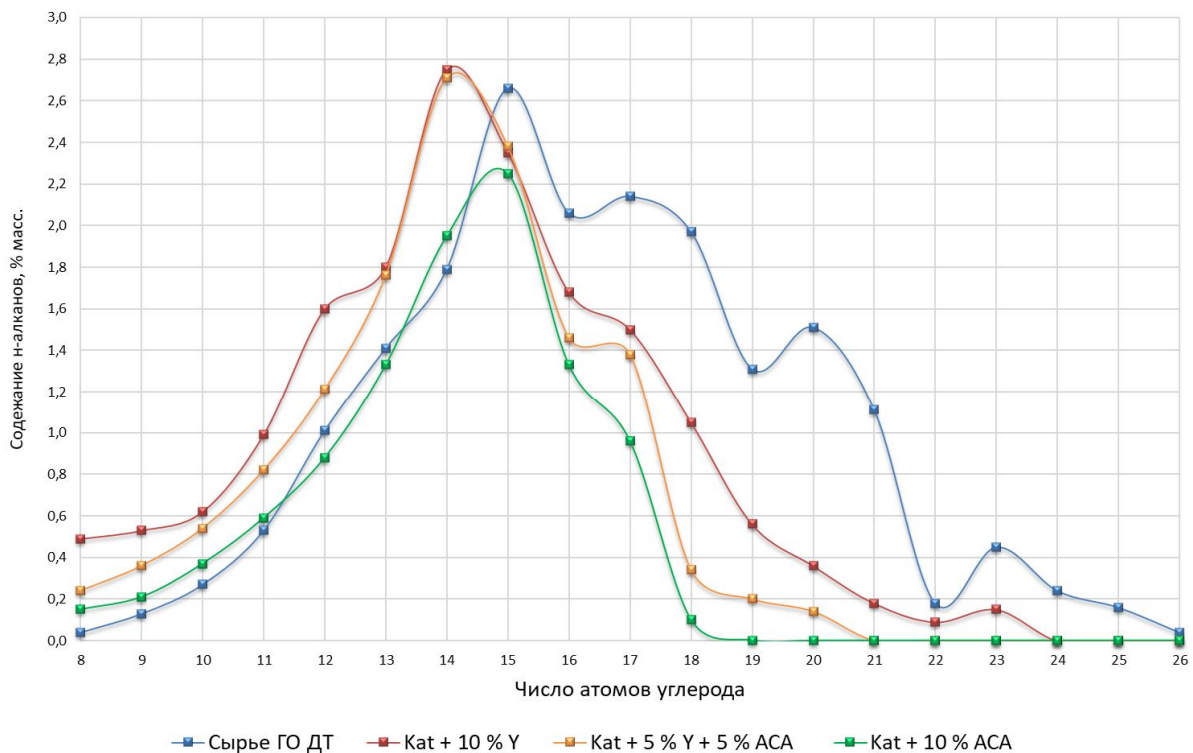


Рис. 1. Распределение n-алканов по числу атомов углерода в исходном сырье и дизельном топливе, полученном на катализаторах депарафинизации с цеолитом Y и алюмосиликатом

Таким образом, по результатам испытаний подтверждена возможность замены цеолита Y на алюмосиликат АСА отечественного производства.

При известном распределении n-алканов в дизельном топливе включение алюмосиликата в каталитическую композицию в различных концентрациях может использоваться как один из способов регулирования свойств катализатора депарафинизации для получения дизельного топлива с заданными низкотемпературными характеристиками и высоким выходом.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ КАРБИДОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

**Антонова Н.И., Полубояринова К.К., Гаврилова Н.Н.,
Мячина М.А., Назаров В.В.**

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

Карбиды молибдена и вольфрама в последние годы привлекают пристальное внимание широкого круга исследователей. Помимо того, что они используются в традиционных отраслях (получении режущих инструментов, абразивных материалов и материалов, устойчивых к тепловой нагрузке), карбиды молибдена и вольфрама могут рассматриваться как перспективные каталитические системы для проведения многих реакций. Карбиды молибдена и вольфрама проявляют каталитическую активность в реакциях разложения гидразина, конверсии целлюлозы, а также в реакциях с участием водорода: гидрогенизация, метанирование, риформинг углеводородов, селективное окисление, реакции водяного газа, обессеривание, ароматизация.

В настоящее время наиболее часто используются следующие методы получения карбидов молибдена: высокотемпературный синтез с использованием металла и углерода, электрохимический метод и температурно-программируемое восстановление. Для синтеза высокоэффективных катализаторов необходимо, чтобы метод синтеза обеспечивал возможность изменения состава (соотношение $[Mo]/[W]$), введения допирующих добавок, регулирование дисперсности и пористости карбидов, а также возможность создания нанесенных катализаторов. Этим требованиям наиболее полно отвечает золь-гель метод, который в настоящее время недостаточно полно разработан для получения высокотемпературных карбидных катализаторов.

Данная работа посвящена синтезу бинарных карбидов молибдена и вольфрама с использованием золь-гель метода. Золь-гель синтез осуществлялся в несколько этапов: синтез дисперсий (золей) в форме молибден-вольфрамовых синей, приготовление ксерогелей и их последующее термическое разложение в инертной среде.

Синтез дисперсий осуществлялся восстановлением смеси солей (гептамолибдата и паравольфрамата аммония) в кислой среде. Было установлено, что синтезированные дисперсии (с различным мольным соотношением $[Mo]/[W]$) агрегативно устойчивы в области значений pH от 0,5 до 3,0. Дисперсная фаза представлена Mo-W кластерами, диаметр которых составляет 3,5 нм.

Ксерогели, полученные сушкой дисперсий, подвергали термообработке в инертной среде. По данным ДТА и РФА было установлено, что образование карбидов происходит в интервале температур 780–880 °С в зависимости от состава частиц. При увеличении доли вольфрама в бинарных соединениях температура образования карбидов увеличивается.

Было установлено, что фазовый состав карбидов определяется не только мольным соотношением [Mo]/[W], но и количеством восстановителя (мольным соотношением [R]/[ΣMe]). Были установлены области формирования твердых растворов Mo₂C-W₂C, а также условия образования η-MoC и металлических фаз.

Использование дисперсий в качестве прекурсоров позволило синтезировать карбиды молибдена и вольфрама с высокой удельной поверхностью и развитой пористой структурой. Максимальные значения удельной поверхности (134–163 м²/г) соответствуют образцам с мольным соотношением [Mo]/[W] = 95/5; 90/10; 80/20, где наблюдается образование твердых растворов Mo₂C-W₂C. Синтезированные в данных условиях образцы представляют собой агрегаты из первичных частиц бинарных карбидов молибдена и вольфрама. Средний размер (среднечисленный диаметр) первичных частиц составляет 100 нм.

Образцы Mo₂C-W₂C проявили высокую каталитическую активность в реакции углекислотной конверсии метана. Использование бинарных карбидов в данной реакции приводит к увеличению константы скорости и удельной каталитической активности по сравнению с индивидуальным карбидом молибдена (при одинаковых условиях проведения испытаний).

УЧЁТ ВЛИЯНИЯ ПОБОЧНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ АБСОЛЮТНОЙ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА (TOF)

**Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю.,
Румянцев Р.Н., Гордина Н.Е.**

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, г. Иваново.

Для исследования каталитических свойств важно корректно рассчитывать абсолютную активность катализатора (TOF или число оборотов), которая представляет скорость, с которой каталитический цикл совершает один цикл на одном активном центре [1]. Для чего необходимо знать количество этих центров. Однако точное определение количества активных центров, участвующих в реакции, представляет собой сложную задачу [2].

В работе исследовано влияние различных побочных процессов, например, адсорбционно-каталитической деформации, а также влияние частичной дезактивации на определение абсолютной активности катализатора в жидкофазном гидрировании.

В качестве объектов исследования выбраны малеат натрия (реагент) и скелетный никель (катализатор). Рассмотрены девять различных растворителей, которые содержали в различных количествах воду, гидроксид натрия и алифатические спирты. Реакцию гидрирования проводили в закрытой системе при интенсивном перемешивании жидкой фазы. Скорость определяли по скорости конверсии водорода, степень превращения и каталитическую активность, нормировали на 1 г катализатора.

В работе предлагается способ учёта изменения количества активных центров в ходе реакции. Вводится уравнение, связывающее с учётом действия каталитического яда количество активных центров катализатора с распределением адсорбированного водорода по энергиям связи с поверхностью катализатора. Анализируя это уравнение, можно определить число активных центров, удалённых из зоны реакции каталитическим ядом:

$$TOF \approx A \cdot \left(\frac{\psi}{S_{уд} \cdot 1000} - \frac{1}{K_{S-Ni} \cdot n(Na_2S) \cdot 1000 V_m} \right)$$

где для скелетного никеля $\psi = 1789$, A – активность катализатора, рассчитанная по скорости конверсии водорода, $S_{уд}$ – удельная площадь поверхности катализатора, K_{S-Ni} – координационное число каталитического яда по отношению к одному активному центру, $n(Na_2S)$ – количество введённого каталитического яда на один грамм катализатора, V_m – молярный объём водорода,

Таким образом предлагается метод точного определения абсолютной активности катализатора за счёт учёта адсорбционно-каталитической деформации и частичной дезактивации.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). Теоретический анализ выполнен в рамках Гранта Президента (МК-4147.2022.1.3). План работ согласован с НИР Научного совета РАН по физической химии на 2023. Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).1).

Литература

- [1] Кулакова И.И., Лисичкин Г.В. Каталитическая химия. Часть 1. Основы катализа. Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва; 2014. 112 с.
- [2] Афинеевский А.В. Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю., Румянцев Р.Н Гидрирование на гетерогенных катализаторах : монография // Ивановский гос. хим.-технолог. ун-т ; Бук, 2020. – 475 с. ISBN 978-5-00118-597-0.

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИЗА ИЗОПРОПИЛАТА АЛЮМИНИЯ В ВОДЕ

Ахмед Мостафа, Борецкая А.В., Ламберов А.А.

Казанский федеральный университет, Россия, г. Казань.

E-mail: mostafaepri2013@gmail.com.

Широкое применение оксидов алюминия (ОА) в гетерогенном катализе на нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях способствует развитию большого количества различных способов получения первых. Хорошо известно, что гидролиз алкоголятов алюминия для получения гидроксидов алюминия (ГОА) – предшественников ОА – позволяет получать высокочистый продукт, при этом спирт, как реагент, находится в рецикле, способствуя малоотходной технологии. В литературе представлены различные способы гидролиза алкоголятов алюминия в среде органических растворителей с использованием ПАВ, выгорающих добавок и т.п. Чаще всего встречаются работы, где авторы приводят свойства (а именно текстурные характеристики) уже оксидов алюминия, не приводя данные фазового состава исходных гидроксидов. Цель данной работы заключалась в исследовании влияния условий гидролиза изопропилата алюминия (ИПА) в воде на фазовый состав получаемых ГОА и текстурные характеристики соответствующих оксидов алюминия. ИПА был получен в качестве опытного продукта на одном из предприятий РФ.

Фазовый состав ГОА исследовали методом рентгенофазового анализа, количественное содержание фаз оценивали при помощи термогравиметрии, совмещенной с дифференциально-сканирующей калориметрией.

В ходе исследования были зафиксированы следующие результаты:

1. Проведение гидролиза ИПА в воде при 25 °С в течение 2ч при различном массовом соотношении воды к ИПА показало, что увеличение избытка воды с 2х до 25 раз не приводит к росту содержания псевдобемита (Пб). Так, количество Пб при различных соотношениях реагентов находилось в пределах 46–54 % масс, остальное – аморфная фаза. Старение осадка в маточном растворе при комнатной температуре в течение 24–72 ч способствовало кристаллизации 18–33 % масс. байерита (Ба).

2. Гидролиз ИПА при 80 °С (с отгонкой изопропилового спирта) не привел к количественному изменению фаз в ГОА, однако, и дальнейшее старение полученного осадка при комнатной температуре в течение 24–72 ч не вызвало кристаллизации Ба. Увеличение длительности гидролиза с 2-х до 6-ти ч также не повлияло на количественные характеристики фазового состава.

pH среды при гидролизе при 25 и 80 °С и массовом соотношении H₂O:ИПА = 1:15 был равен 8.

Единственным отличием можно отметить уменьшение содержания межслоевой воды (v) с 1,7 до 1,3 при повышении температуры гидролиза ИПА.

Оксиды алюминия получали в результате термообработки ГОА при 550 °С в течение 3ч. Анализ пористой системы методом низкотемпературной адсорбции азота показал, что ОА, полученные из выше представленных ГОА, характеризуются близкими значениями площади удельной поверхности ($S \sim 300 \text{ м}^2/\text{г} \pm 10 \%$) и объема пор ($V \sim 0,45 \text{ см}^3/\text{г} \pm 10 \%$) со средним диаметром пор (D) $\sim 4,5\text{--}5$ нм.

Интенсифицировать процесс кристаллизации ГОА удалось на стадии старения путем добавления азотной кислоты до pH 3. Старение проводили в течение 12 ч после гидролиза при 80 °С. Это способствовало формированию $\sim 100 \%$ бемита с $v = 0,85$. Однако, для ОА на основе данного образца наблюдалось снижение D до 3,4 нм и V до $0,26 \text{ см}^3/\text{г}$, а S составляла $277 \text{ м}^2/\text{г}$.

Таким образом, в результате гидролиза ИПА в воде наряду с формированием Пб остается достаточно большое количество ($\sim 50 \%$) аморфной фазы, что требует проведения дополнительных исследований.

Работа выполнена за счет средств субсидии, предоставленной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности, № FZSM-2023-0020.

ТРАНСФОРМАЦИЯ ЭТАНОЛА В ВЫСОКООКТАНОВЫЕ КОМПОНЕНТЫ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ ТИПА ZSM-5

Бабаева Б.А.¹, Махмудова Н.И.¹, Мамедов Э.С.², Ахмедова Н.Ф.¹

¹Бакинский Государственный Университет, Азербайджан, г. Баку.

²Филиал Московского Государственного университета им. М.В. Ломоносова, г. Баку.

E-mail: nargiz.akhmedova1@gmail.com.

В настоящее время одним из перспективных направлений является вовлечение в производство экологически чистых автомобильных бензинов возобновляемые сырьевые источники.

Одним из доступных возобновляемых и альтернативных нефтяному сырью является биоэтанол, получаемый из биомассы.

Более предпочтительными для получения высокооктановых компонентов моторных топлив из биоэтанола оказались катализаторы на основе среднепористого цеолита типа ZSM-5.

Модифицирование цеолита ZSM-5 переходными металлами может усилить его изомеризирующие свойства, что позволит увеличить содержание высокооктановых изопарафинов в составе моторного топлива.

Цель настоящей работы – изучение влияния концентрации церия на физико-химические и каталитические свойства цеолита HZSM-5 в превращении этанола в высокооктановые компоненты моторных топлив.

Для приготовления катализаторов использовали H-форму ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 61$). Модифицированные цеолиты Ce/ HZSM-5 готовили методом сухого смешения порошка HZSM-5 с углекислым церием с последующей прокалкой при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. Содержание церия в Ce/HZSM-5 составляло 1,0–5,0 мас. %. Реакцию осуществляли при атмосферном давлении в температурном интервале $300\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$ с объемной скоростью $1,0\text{ ч}^{-1}$.

Установлено, что на распределение продуктов реакции существенно влияет содержание модификатора в катализаторе. Немодифицированный HZSM-5 обладает высокой крекирующей и ароматизирующей селективностью. Модифицирование цеолита HZSM-5 церием в количестве 1,0 мас. % заметно влияет на его изомеризирующие и ароматизирующие свойства. В интервале температур $300\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$ изомеризирующая селективность возрастает с 19,1–22,6 % до 33,2–35,2 %. По сравнению с немодифицированным HZSM-5 происходит снижение селективности по продуктам крекинга и ароматизации. В высокотемпературной области $400\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$ катализатор проявляет высокую ароматизирующую селективность. Увеличение содержания церия в катализаторе до 2,0 мас. % приводит к росту изомеризирующей и ароматизирующей селективности. В интервале температур $300\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$ селективность по реакциям изомеризации возрастает до 38,4–41,6 %.

Дальнейшее увеличение модификатора до 3,0 мас.% не приводит к росту содержания изопарафинов в катализате, а способствует возрастанию ароматизирующей способности.

Жидкие продукты, получаемые в интервале температур $300\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии 2% Ce/ HZSM-5, обладают высоким октановым числом (100–110), при этом содержание бензола в катализате не превышает 1,0 мас. %.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ МОДИФИКАТОРА НА СВОЙСТВА ЦЕОЛИТА ZSM-5 В ПРЕВРАЩЕНИИ МЕТАНОЛА В АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Бабаева Т.А., Мамедов С.Э., Ахмедов Э.И.

Бакинский Государственный Университет, Азербайджан, г. Баку.

E-mail: azeri09@mail.ru.

Перспективными катализаторами получения ароматических углеводородов из нефтяного сырья метанола являются модифицированные цеолиты типа ZSM-5.

В настоящей работе изучено влияние природы модифицирующего многозарядного катиона на каталитические свойства цеолита ZSM-5 в превращении метанола в ароматические углеводороды.

Для приготовления катализаторов использовали цеолит ZSM-5 с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ равным 33. Катионные формы цеолитов получали методом ионного обмена.

Превращение метанола изучали в проточной установке в интервале температур 300–400 °С, объемной скорости подачи сырья 2 ч^{-1} при продолжительности опыта 1,0–10,0 ч.

Показано, что природа ионообменного катиона существенно влияет на выход ароматических углеводородов при превращении метанола. Катионные формы щелочноземельных металлов (Sr и Ba) проявляют низкую активность (выход АРУ составляет 2,5–8,1 мас. % и 1,2–4,2 мас. % соответственно). При замещении катионов Na на катионы Zn, Sc и Gd происходит существенное увеличение ароматизирующей активности. Среди катионных форм цеолита типа ZSM-5 самую высокую активность проявляет РЗЭ форма цеолита (Gd-ЦВМ). Водородная форма цеолита (HZSM-5) обладает низкой стабильностью. С увеличением продолжительности работы с 1,0 до 5,0 ч активность существенно снижается. С увеличением температуры с 300 °С до 400 °С выход ароматических углеводородов снижается с 17,3 до 15,4 мас. %.

На модифицированных катализаторах достигается более высокий выход ароматических углеводородов (20,4–29,5%). По возрастанию выхода ароматических углеводородов катионные формы цеолита типа ЦВМ располагаются в ряд:



Природа катиона существенно влияет также на распределение п-изомера в ксилольной фракции. Самую низкую селективность по

п-ксилолу проявляет H-форма цеолита (38,5 %). При переходе от Zn^{2+} к Gd^{3+} происходит возрастание селективности по п-ксилолу. На ZnЦВМ и GdЦВМ селективность по п-ксилолу составляет 43,8 % и 55,7 %. Среди катионных форм цеолитов самую высокую пара-селективность (64,3 %) проявляет Ва-форма цеолита. Однако, по выходу ароматических углеводов Ва-форма существенно уступает Sc- и Gd- формам цеолита. Концентрация сильнокислотных центров на HЦВМ существенно выше, чем на исследуемых катионных формах. В результате ионного обмена происходит снижение концентрации слабых ($E < 95$ кДж/моль) и сильных кислотных центров ($E > 130$ кДж/моль). Следует отметить, что в результате модифицирование цеолита многозарядными катионами (Zn^{2+} , Sc^{3+} , Gd^{3+}) происходит образование новых более сильных апротонных центров. Концентрация апротонных центров на ZnЦВМ, ScЦВМ и GdЦВМ составляет 118,9–122,1 мкмоль·г⁻¹.

Таким образом, каталитические свойства катионных форм пентасилов в превращении метанола в АРУ зависят от природы, заряда, размера катионов и концентрации протонных и апротонных центров.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ 1-БУТАНОЛА ИЗ ЭТАНОЛА

Багдатов Р.А., Манекина А.В., Чистяков А.В., Цодиков М.В.

Институт Нефтехимического Синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Российская Федерация, 119991, ГСП-1, г. Москва, ул. Ленинский проспект, 29. E-mail: bagdatov.ruslan@yandex.ru.

На сегодняшний день более 50 % всей добываемой в мире нефти расходуется на топливные нужды [1]. В связи с тем, что запасы природного сырья не безграничны, необходима интенсификация использования биомассы, как основного источника для производства возобновляемых видов топлива.

В последние годы в качестве альтернативных источников энергии для двигателей внутреннего сгорания предпочтение отдается топливам на основе спирта, содержащим этанол или бутанол-1. Применение смешанных этанольно-бензиновых смесей позволяет снизить количество выбросов CO, CO₂, NO_x [2]. Однако, этанол в сравнении с бутанолом-1 имеет ряд недостатков, которые существенно усложняют его использование в качестве до-

бавки к топливу. Спирты с более высокой молекулярной массой, например, бутанол-1, обладают лучшими эксплуатационными свойствами: более высокая теплотворная способность (29.2 МДж/л), меньшая гигроскопичность и соответственно меньшая коррозионная активность [3]. Несмотря на эти преимущества, использование бутанола-1 в больших масштабах ограничено высокой стоимостью и сложностью аппаратного оформления оксосинтеза, являющегося основным промышленным способом его получения. Одним из способов интенсификации процесса является подбор более оптимальных катализаторов.

В работе в качестве объектов исследования выбраны моно- и биметаллические катализаторы, содержащие Fe, Co, Ni, Cu на основе носителей различной природы. В качестве носителей были использованы γ - Al_2O_3 , кокосовый уголь, силикагель (КСКГ), оксид титана (рутил). Свойства катализаторов изучены в реакции превращения этанола в 1-бутанол и более высокомолекулярные спирты, такие как 1-гексанол и 1-октанол (Схема 1).

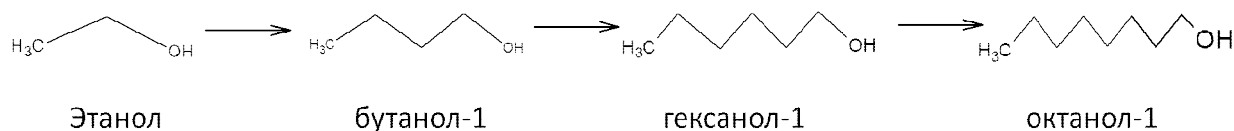


Схема 1. Общая схема изучаемой реакции гомологенизации этанола

По результатам проведенных каталитических тестов установлено, что наиболее активным и селективным катализатором в реакции гомологенизации этанола является $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Нанесение меди на остальные изученные носители не приводило к образованию 1-бутанола в значимых количествах.

Изучение кислотных свойств катализаторов методом ТПД-аммиака показало, что видимой кислотностью обладают оксид алюминия (243 мкмоль/г) и оксид титана (161 мкмоль/г), однако, удельная площадь поверхности оксида титана, определенная методом БЭТ, приблизительно в 20 раз меньше, чем у оксида алюминия и составляет 8–10 м²/г, что обуславливает его меньшую каталитическую активность.

Изучение свойств монометаллических катализаторов, нанесенных на оксид алюминия показало, что конверсия этанола и селективность образования первичных линейных спиртов уменьшается в ряду $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe}$, что коррелирует с уменьшением кислотности поверхности катализаторов.

Проведены тесты по определению стабильности действия $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора и установлено, что после ста часов работы конверсия этанола снижается на 1520 %, что обусловлено значительным снижением кислотности поверхности катализатора и укрупнением частиц меди на его поверхности с 4–8 нм до 100–120 нм.

Промотирование меди металлами триады железа приводит к увеличению конверсии этанола по сравнению с монометаллическими катализато-

рами. Проведена оптимизация содержания металлов в катализаторах и установлено, что наибольший выход целевых продуктов достигается на медь-никелевых системах с соотношением металлов 4:1. Обнаружено, что добавка никеля к медному катализатору практически не изменяет общую кислотность катализаторов, однако, меняет регионы кислотности. При сравнении профилей ТПД монометаллического 2 мас.% Cu/Al₂O₃ и биметаллического 2 мас.% Cu–0,5 мас.% Ni катализаторов видно, что для биметаллического образца пик в области 200 °С уменьшается, но при этом на кривой десорбции наблюдается плечо в области 390 °С. Для биметаллического катализатора суммарную величину десорбции можно представить суммой величин десорбции в области 200 и 390 °С, которые равны 183 и 37 мкмоль/г, соответственно. Таким образом, если сравнить величины десорбции для монометаллического медного и биметаллического медь-никелевого катализаторов, то можно заключить, что суммарно они отличаются незначительно – 243 и 220 мкмоль/г, соответственно. Основное различие заключается в изменении региона кислотности при введении в катализатор никеля – низкотемпературный пик смещается с 211 в случае медного катализатора до 200 для медь-никелевого и появляется дополнительное количество сильных кислотных центров, проявляющихся пиком десорбции в области 390 °С (рисунок 1).

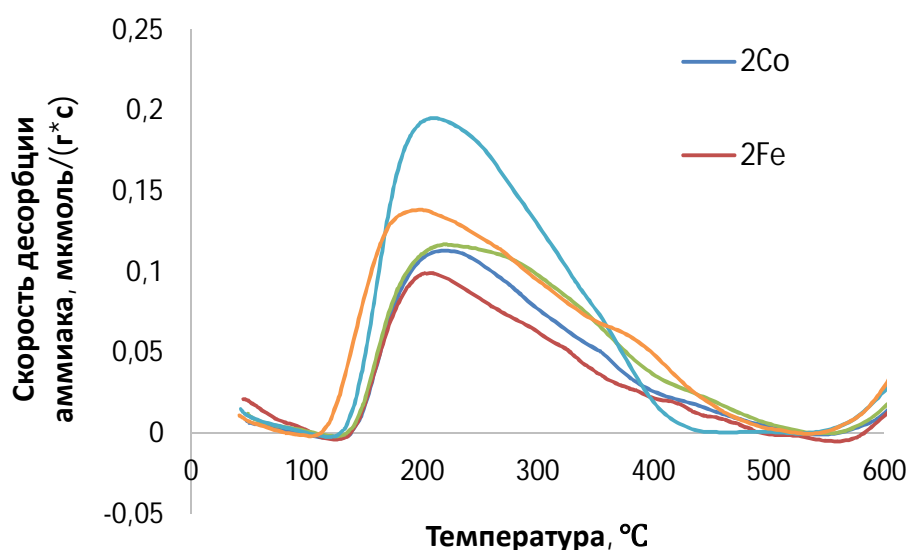


Рис. 1. Профиль термопрограммируемой десорбции аммиака на изученных катализаторах

Вероятно, бимодальное распределение кислотности в биметаллическом образце приводит к увеличению конверсии этанола за счет интенсификации стадий хемосорбции этанола поверхностью катализатора, предположительно более сильными кислотными центрами, и увеличения скорости стадии альдольной конденсации, предположительно слабыми кислотными центрами.

Каталитические тесты по определению стабильности работы медь-никелевых катализаторов показали, что в течение 25 ч конверсия этанола и селективность образования основных продуктов остаются практически неизменными.

Таким образом, полученные результаты позволяют утверждать, что активность катализаторов в реакции гомологенизации этанола сильно зависит от кислотных свойств поверхности и направленное управление кислотными функциями катализаторов может являться ключом к увеличению выхода целевых продуктов.

Литература

- [1] Pang J., Zheng M., Zhang T. Synthesis of ethanol and its catalytic conversion // *Advances in Catalysis*. 1st ed. Elsevier Inc., 2019. Vol. 64. P. 89–191.
- [2] Doğan B. et al. The effect of ethanol-gasoline blends on performance and exhaust emissions of a spark ignition engine through exergy analysis // *Appl. Therm. Eng.*, 2017. Vol. 120, № November. P. 433–443.
- [3] Uyttenbroek M., Van Hecke W., Vanbroekhoven K. Sustainability metrics of 1-butanol // *Catal. Today*. Elsevier B.V., 2015. Vol. 239. P. 7–10.

ИЗУЧЕНИЕ СПОСОБНОСТИ МИКРОПОРИСТОГО МОФ $[\{Cu_{12}(TRZ)_8\} \cdot 4 Cl \cdot 8 H_2O]_N$ К ХИРАЛЬНОМУ РАСПОЗНАВАНИЮ В ПРОЦЕССАХ АДСОРБЦИИ

Баландина К.С., Акушев А.Г., Шарафутдинова Ю.Ф.

Уфимский университет науки и технологий, Россия, г. Уфа.

E-mail: sennishka@yandex.ru.

Многие биохимические процессы, протекающие в живом организме, являются ассиметрическими, поэтому организм человека, который также является хиральным, специфичен по отношению к лекарственным препаратам, проявляющим оптические свойства. Эффективное лечение такими препаратами требует их использования в энантиоцистом виде. Одним из методов разделения рацемических смесей является хиральная хроматография. Однако проблема создания новых хиральных неподвижных фаз, способных к препаративному разделению до сих пор остается открытой.

Существующие на сегодня хиральные неподвижные фазы основываются на молекулярном механизме хирального распознавания по Даванкову. На таких фазах распознавание происходит за счет трехточечного взаимодействия хирального селектора с энантиомером. Недостатками таких хиральных неподвижных фаз являются низкие селективности и низкие рабо-

чие концентрации, поэтому их применение в препаративной хроматографии ограничено.

Однако хиральность не ограничивается молекулярном уровнем, она существует на всех уровнях иерархии материи. Ранее было установлено, что гомохиральные энантиоморфные кристаллы, полученные в режиме созревания Виедмы способны к хиральному распознаванию и разделению. Они показали разделение в области высоких концентраций. Но такие неподвижные фазы обладают низкой удельной поверхностью. Поэтому представляет интерес переход к поверхностям, способным образовывать надмолекулярные хиральные структуры с большой удельной площадью. К таким материалам относятся металлоорганические каркасы (МОФ).

Недавно был синтезирован нетривиальный хиральный МОФ из ахиральных соединений. Хиральность возникает за счет того, что закрученные вправо спиралевидные нанотрубки имеют размер 14 \AA , а закрученные влево – 4.9 \AA . Можно использовать различие в размерах право- и левозакрученных пор для хирального распознавания, если выбранные для этого энантиомеры будут иметь размер больше 4.9 \AA , но меньше 14 \AA .

В работе синтезирован и изучен МОФ $[\{\text{Cu}_{12}^{\text{I}}(\text{trz})_8\} \cdot 4 \text{ Cl} \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}]_n$. Способность к хиральному распознаванию изучалась методом газовой хроматографии. В качестве тест-сорбатов были использованы энантиомеры лимонена.

Показано, что неподвижная фаза способна к хиральному распознаванию энантиомеров лимонена. Наибольшая селективность достигала значения 1.42 при $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Различие подтверждалось статистическим анализом значений адсорбции методом t-критерия. Изотермы аппроксимировались уравнением Дубина-Радушкевича, которое применяется для описания микропористых сорбентов. Характеристическая энергия R-(+)- лимонена оказалась выше энергии S-(-)-лимонена.

Однако при дальнейшей эксплуатации селективность падала до 1.1, затем селективность исчезла. Такое поведение может быть связано либо с нестабильностью хиральных пор, либо с тем, что энантиомеры лимонена, проникнув глубоко в поры сорбента не могут десорбироваться в режиме газовой хроматографии.

Показано, что изучаемый МОФ проявляет энантиоселективность по отношению к энантиомерам лимонена. Энантиомеры лимонена взаимодействовали только с одной из пор, отсутствие адсорбции в другой нанотрубке обеспечило хиральное распознавание. Можно сформулировать следующий механизм адсорбции энантиомеров лимонена на изучаемом образце МОФа. При изучаемых температурах часть молекул энантиомеров необратимо адсорбировалась в поровом пространстве МОФа. Наличие адсорбированных в порах молекул привело к снижению энантиоселективности. После необратимой адсорбции в порах, хиральное распознавание происходило либо на поверхности частицы МОФа, либо в нанотрубке вблизи от поверх-

ности. После измерения изотерм установлено наличие необратимо адсорбированных в нанотрубках молекул лимоненов.

Полученный сорбент является перспективным для создания хиральных адсорбционных материалов. Даже в случае наличия в МОФе и право- и левовращающих доменов возможно достичь энантиоселективности при адсорбции, если тем или иным способом заблокировать взаимодействие адсорбируемых молекул с одним из доменов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-00119).

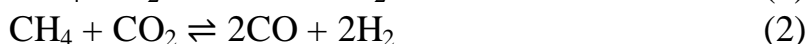
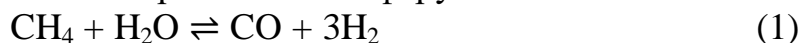
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АКТИВАЦИИ МЕТАНА НА КЛАСТЕРАХ



Бандурист П.С., Пичугина Д.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Россия, г. Москва. E-mail: banduristpavel@gmail.com.

В настоящий момент актуальным направлением в химической промышленности является эффективное преобразование природного газа в ценное химическое сырье. Для реализации данной задачи применяются, в частности, паровая (1) и углекислотная (2) конверсии метана, позволяющие получать синтез-газ (смесь CO и H₂), являющегося важным сырьем для синтеза метанола [1] и процесса Фишера-Тропша [2]. Кроме того, углекислотная конверсия метана важна также с экологической точки зрения, поскольку позволяет эффективно использовать парниковый газ CO₂, способствуя снижению уровня его выбросов в атмосферу.



В настоящий момент важной задачей является поиск и разработка каталитических систем для данных процессов, обладающих высокой эффективностью, стабильностью и приемлемой стоимостью. Определенный потенциал в данном направлении показывают биметаллические системы Ni–Cu [3].

Активация метана включает в себя его адсорбцию на поверхность катализатора и разрыв связи C–H. Эта стадия является одной из ключевых в механизме рассмотренных выше реакций. В данной работе методом функционала плотности проведено моделирование этой стадии на кластерах NiCu₁₁X₆(PH₃)₈ и NiCu₁₁X₆ (X = S, O). В основу данных моделей положены

экспериментально полученные и охарактеризованные методом рентгеноструктурного анализа кластеры сульфида меди $\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PR}_2\text{R}')_8$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$; $\text{R}' = \text{Et}, \text{Pr}, \text{Ph}$) (рис. 1) [4]. Были рассчитаны структуры кластеров $\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8$, Cu_{12}S_6 , $\text{Cu}_{12}\text{O}_6(\text{PH}_3)_8$, Cu_{12}O_6 , затем они были допированы атомом никеля, и были изучены структуры всех возможных изомеров $\text{NiCu}_{11}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8$, $\text{NiCu}_{11}\text{S}_6$, $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6(\text{PH}_3)_8$ и $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$. Последующее моделирование разрыва связи C–H в CH_4 проводилось на наиболее энергетически стабильном изомере из каждой группы, энергетические барьеры этой стадии рассчитывались с использованием подхода DFT PBE. Наименьший барьер в этом процессе наблюдается для кластера $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ (99 кДж/моль), что дает основание считать данную систему перспективной для дальнейшего изучения эффективности в процессах конверсии метана.

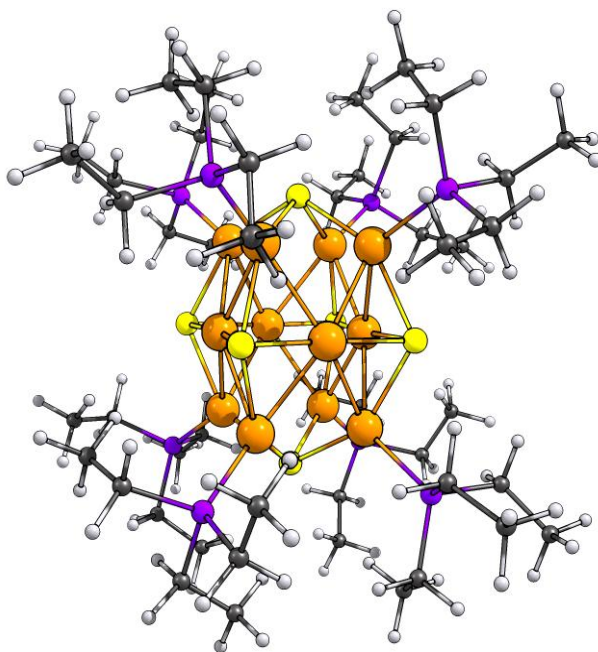


Рис. 1. Рассчитанная структура кластера $\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PEt}_3)_8$

Литература

- [1] Álvarez A., Bansode A., Urakawa A., Bavykina A.V., Wezendonk T.A., Makkee M., Gascon J., Kapteijn F. // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 9804.
- [2] Mahmoudi H., Mahmoudi M., Doustdar O., Jahangiri H., Tsolakis A., Gu S., Wyszynski M.L. // Biofuels Eng. 2017. V. 2. P. 11.
- [3] Chatla A., Ghouri M.M., El Hassan O.W., Mohamed N., Prakash A.V., Elbashir N.O. // Appl. Catal. A: Gen. 2020. V. 602. P. 117699.
- [4] Dehnen S., Schläfer A., Fenske D., Ahlrichs R. // Angew. Chem. 1994. V. 106. P. 786.

ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП В СОСТАВЕ АМОРФНЫХ ПОРИСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ НА МОРФОЛОГИЮ И ПОВЕДЕНИЕ ПАЛЛАДИЙ СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ СУЗУКИ

Бахвалова Е.С.¹, Быков А.В.², Никошвили Л.Ж.²

¹*Тверской государственный университет, Россия, г. Тверь.*

E-mail: bakhvalova.es@mail.ru.

²*Тверской государственный технический университет, Россия, г. Тверь.*

E-mail: bykovav@yandex.ru, nlinda@science.tver.ru.

Одностадийный синтез аморфных ароматических сверхсшитых полимеров основан на реакции Фриделя-Крафтса, в ходе которой происходит быстрое формирование прочных ковалентных связей, образующих сшитую пористую полимерную сетку [1]. Идея синтеза полимеров заключается в использовании метилаля в качестве внешнего сшивающего агента и безводного хлорида железа в качестве катализатора [2]. Сверхсшитая природа таких полимеров придает им высокую стабильность, пористость, возможность регулировать природу и концентрацию функциональных групп, что, может успешно использоваться в гетерогенном катализе для иммобилизации наночастиц металлов [3]. Простой и универсальный подход к синтезу позволяет использовать различные ароматические мономеры, включая замещенные арены. Сочетание моноциклических мономеров и многоядерных аренов дает возможность варьировать архитектуру пор, в то время как применение функционализированных мономеров с широким набором заместителей может определять гидрофобность/гидрофильность полученного полимера, а также его способность удерживать катионы и атомы металла-катализатора в ходе каталитического процесса. При этом тип полимерной матрицы, в которой идет формирование каталитически активной фазы, а также наличие в ней функциональных групп и структурных образований может существенно влиять на морфологию и распределение частиц металла-катализатора.

Таким образом, целью данной работы является создание сверхсшитых аморфных ароматических полимеров, как функционализированных, так и не содержащих функциональных групп, для стабилизации каталитически активных форм палладия в процессах кросс-сочетания.

В рамках данной работы было проведено исследование влияния типа мономеров и их комбинаций, количества сшивающего агента и катализатора (хлорида железа) на свойства полученных полимеров. Синтезирован-

ные полимеры были охарактеризованы методами ИК-Фурье спектроскопии и низкотемпературной адсорбции азота. Было показано, что полученные образцы микро-мезопористые (площадь поверхности варьируется от ~ 500 м²/г до > 1000 м²/г). Кроме того, были синтезированы полимеры, содержащие нитро- и сульфо-группы. Поскольку ароматические нитропроизводные не подвергались сшиванию по выбранной методике, нитрогруппы вводили нитрованием готового полимера [4]. Также было проведено сульфирование выбранного полимера по методике, описанной в работе [5]. Нитрование и сульфирование полимеров привело к изменению их пористости, а также повысило гидрофильность (смачиваемость полярными растворителями).

С использованием синтезированных полимеров методом пропитки по влагоемкости были получены Pd-содержащие катализаторы (1 масс. % Pd). Восстановление каталитических систем проводили раствором NaBH₄. Образцы палладий содержащих катализаторов были исследованы методами ИК-Фурье спектроскопии, рентгенофотоэлектронной спектроскопии и просвечивающей сканирующей электронной микроскопии. Исследование каталитической активности образцов проводилось на примере реакции кросс-сочетания Сузуки между 4-броманизолом и фенилбороновой кислотой в мягких условиях (растворитель этанол-вода, 60 °С).

Было показано, что выход целевого продукта (4-метоксибифенила) составил порядка 70–90 % за 60 мин реакции. При этом активность и селективность катализаторов не зависят от размеров наночастиц палладия, сформированных в ходе предварительного жидкофазного восстановления, что объясняется гомогенным механизмом реакции Сузуки. В ходе исследования стабильности синтезированных каталитических систем было обнаружено, что образцы катализаторов на основе функционализированных полимеров сохраняют большую активность во втором цикле, по сравнению с катализаторами на основе нефункционализированных ароматических полимеров, что делает такие системы перспективными для дальнейшего исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-29-00604).

Литература

- [1] Tan L., Tan B. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 3322.
- [2] Li B. et al. // Macromolecules. 2011. V. 44. P. 2410.
- [3] Cai X. et al. // Mater. Lett. 2019. V. 240. P. 80.
- [4] Philippides A., Budd P.M., Price C. // POLYMER. 1993. V. 34. 16. P. 3509.
- [5] C. Dalla Valle et al. // Polymers. 2020. V. 12. P. 600.

АНАЛИЗ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОМЫШЛЕННЫХ ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ КИСЛОТНОГО ТИПА

Бебякина А.П., Борецкая А.В., Ламберов А.А.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Россия, г. Казань.

E-mail: apbebyakina@gmail.com.

После распада СССР на рынке РФ возникла проблема отсутствия качественного сырья производства катализаторов. Из существующих на 2021 год порядка 15ти производств, ни одно не способно полностью удовлетворить потребности производителей катализаторов.

Цель настоящей работы – анализ существующих на российском рынке промышленных образцов гидроксида алюминия (ГОА) и определение их эксплуатационных характеристик в гетерогенном катализе.

Были исследованы 6 промышленных образцов ГОА отечественных производителей, полученных по технологиям ТХА и переосаждения. В рамках работы мы изучили фазовый и элементный составы, текстурные характеристики образцов и полученных на их основе оксидов алюминия (ОА), а также определили каталитическую активность последних в модельных реакциях. Оксиды алюминия получали термообработкой заформованных без пептизаторов ГОА при 650 °С. Активность ОА определяли в реакции превращения ненасыщенных углеводородов, протекающей на поверхности кислотных катализаторов.

Известно, что модификации моногидроксида алюминия – бемита (Бм) и псевдобемита (Пб), и три гидроксида – байерита (Ба) различны по кристаллической структуре и текстурным характеристикам. При этом фазовое превращение ГОА в ОА носит топотактический характер, поэтому свойства ОА значительным образом определяются его предшественником.

Для выполнения работ применялись современные физико-химические методы исследования: рентгенофазовый анализ, термогравиметрия, совмещенная с дифференциально-сканирующей калориметрией, рентгенофлуоресцентный анализ для оценки содержания примесей, низкотемпературная адсорбция азота.

Из исследуемых образцов 2 объекта представляют собой преимущественно псевдобемит (№ 3 и 4 таблицы 1) с близкими значениями размеров ОКР, являющихся наименьшими среди остальных образцов. При этом, текстурные характеристики данных ГОА также сопоставимы, вследствие чего можно сказать, что небольшое содержание Ба не несет существенного влияния. Отличие образцов заключается в наличии примесей в образце №3. Так же из данных таблицы 1 можно отметить, что ГОА (№ 2, 3 и 4)

с высоким содержанием аморфной фазы (Ам) характеризуются наибольшими значениями площади удельной поверхности ($S_{уд}$), обусловленной преимущественно порами в области 3,6–4,0 нм. Вместе с этим для данных образцов наблюдается наибольшее относительное снижение площади удельной поверхности $\Delta S_{уд}$ при фазовом превращении ГОА в ОА. Наименьшая $S_{уд}$ отмечается для образцов под № 1, 5 и 6 на основе хорошо окристаллизованного Бе. Для всех образцов наблюдается увеличение порометрического объема и среднего диаметра пор после термообработки, что обусловлено спеканием.

В таблице 2 приведены данные ОА, полученных при термообработке соответствующих ГОА. Из результатов каталитических испытаний видно, что образцы К-1 и К-2 характеризуются низкой величиной конверсии, что нельзя связать с текстурными характеристиками или фазовым составом. Предположительно, причиной такого поведения является высокое содержание кальция в образцах, который способен блокировать кислотные центры катализатора, на которых происходит целевая реакция.

Сравнение каталитических свойств образцов Таблицы 2 показало, что наибольшую активность демонстрирует образец ОА, полученный на основе ГОА № 4, состоящий из мелкокристаллического псевдобемита, в котором отсутствуют посторонние примеси.

Чтобы установить влияние фазового состава исходного ГОА на каталитические показатели, были синтезированы смесевые образцы на основе ГОА №4 Таблицы 1. По результатам таблицы 3 видно, что доведение количества Ба до 23% способствует росту показателя активности, что является еще одним подтверждением того, что низкие показатели образца № 2 не связаны с содержанием Ба. Повышение температуры обработки с 650 °С до 750 °С не привело к значительным изменениям.

Таблица 1. Характеристика промышленных гидроксидов алюминия

№ ГОА	Фазовый состав ГОА, % масс.			ОКР Бм, нм		Текстурные хар-ки ГОА			Примеси, % отн.	Отн. $\Delta S_{уд}^1$, %
	Бм	Ба	Ам	(020)	(002)	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$D_{ср}$, нм		
1	97	–	3	6,9	9,7	192	0,36	8,4	Ca-0,5	10,9
2	45	21	34	5,1	4,9	352	0,43	4,0	Ca-0,6; S-1,1	40,6
3	85 ²	–	15	2,2	5,4	276	0,52	3,6	Fe-0,4; S-0,3, NH ₄ NO ₃ - 4% масс	15,2
4	64 ²	10	26	2,9	4,6	310	0,49	3,9	–	29,0
5	100	–	0	8,1	12,2	189	0,35	3,9	–	–
6	100	–	0	6,8	8,7	204	0,37	8,3	Fe-0,28	12,3

¹Изменение $S_{уд}$ при фазовом превращении ГОА в ОА, ² Псевдобемит.

Таблица 2. Свойства оксидов алюминия на основе промышленных ГОА

№ ОА	№ ГОА	Текстурные характеристики γ -ОА			Кат. показатели, % масс.	
		$S_{уд}$, м ² /Г	$V_{пор}$, см ³ /Г	$D_{ср}$, нм	Активность	Селективность
К-1	1	171	0,56	12,5	2,6	63,4
К-2	2	209	0,57	7,0	4,2	88,0
К-3	3	234	0,62	7,0	14,0	84,0
К-4	4	220	0,63	9,6	22,1	86,2
К-5	5	201	0,67	11,7	15,3	85,9
К-6	6	179	0,53	11,6	15,1	77,4

Таблица 3. Свойства катализаторов на основе ГОА №4

№ ОА	Фазовый состав ГОА, % масс.			Термообработка ГОА		Текстурные хар-ки γ -ОА			Кат. показатели, % масс.	
	Пб	Ба	Ам	T, °C	τ , ч	$S_{уд}$, м ² /Г	$V_{пор}$, см ³ /Г	$D_{ср}$, нм	Акт-ть	Сел-ть
К-4	64	10	26	650	3	220	0,63	9,6	22,1	86,2
К-7	57	23	20	650	3	234	0,65	8,2	24,2	83,3
К-8	57	23	20	750	5	186	0,63	10,9	24,6	84,4

На основании проведенных исследований, установлено, что получаемые в РФ гидроксиды алюминия характеризуются различным фазовым составом и текстурными характеристиками, что могло бы способствовать широкому диапазону их применения в качестве различных адсорбентов, носителей, катализаторов и др. Однако такой недостаток как наличие посторонних примесей, недостаточная воспроизводимость фазового состава, а, следовательно, кислотно-основных характеристик, значительно сужает область их применения для получения носителей и катализаторов.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ АДСОРБЦИИ ЭНАНТИОМЕРОВ МЕНТОЛА НА КРИСТАЛЛАХ ОРТО-ТОЛУИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Белоногов Э.В., Муслимов И.Н., Гуськов В.Ю.

ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», Россия, г. Уфа.

E-mail: edikbelonogov74@mail.ru.

Проблема разделения энантиомеров актуальна в связи с растущим использованием энантиочистых веществ в фармацевтической промышленности. Однако, подобные разделения часто сопровождаются недостаточной энантиоселективностью. Поэтому, интерес представляют хиральные селекторы на основе новых видов хиральности. Ранее была изучена адсорбция энантиомеров на хиральных кристаллах с супрамолекулярно хиральной поверхностью. Было установлено, что на разделение оптических изомеров влияет различие в термодинамических характеристиках адсорбции, за счет различной по силе энергией латеральных взаимодействий адсорбата на поверхности кристаллов. Однако остаётся невыясненным, наблюдается ли различие в скорости адсорбции энантиомеров. В данной работе получены кинетические кривые адсорбции энантиомеров ментола на кристаллах орто-толуиловой кислоты.

Для получения гомохиральных кристаллов применялся метод созревания Виедмы. Для этого в 160 мл ацетонитрила растворяли 17 г. о-толуиловой кислоты. Для создания эффекта мельницы добавляли стеклянные шарики в раствор и размешивали со скоростью 1000 об/мин в течение 2 ч, и далее оставляли на двое суток. Для изучения адсорбции полученные кристаллы наносились на поверхность силикагеля. Для этого к 50 г. силикагеля АСКГ добавляли 220 мл ацетонитрила и 10 г кристаллов. Суспензия перемешивалась в течение 2 часов, далее осадок фильтровался и сушился.

Для изучения кинетики адсорбции в раствор ментолов с концентрацией 70 мкг/мл добавляли 0.5 г. модифицированного адсорбента и проводился отбор проб каждые 2 минуты в течении 18 минут. Исследование проводилось на газовом хроматографе «Кристалл-5000» с пламенно-ионизационным детектором. Температура испарителя и детектора составляла 220 °С. В качестве адсорбируемых веществ применяли (R)-(+)-ментол и (S)-(-)-ментол.

По результатам эксперимента были построены кривые зависимости адсорбции от времени.

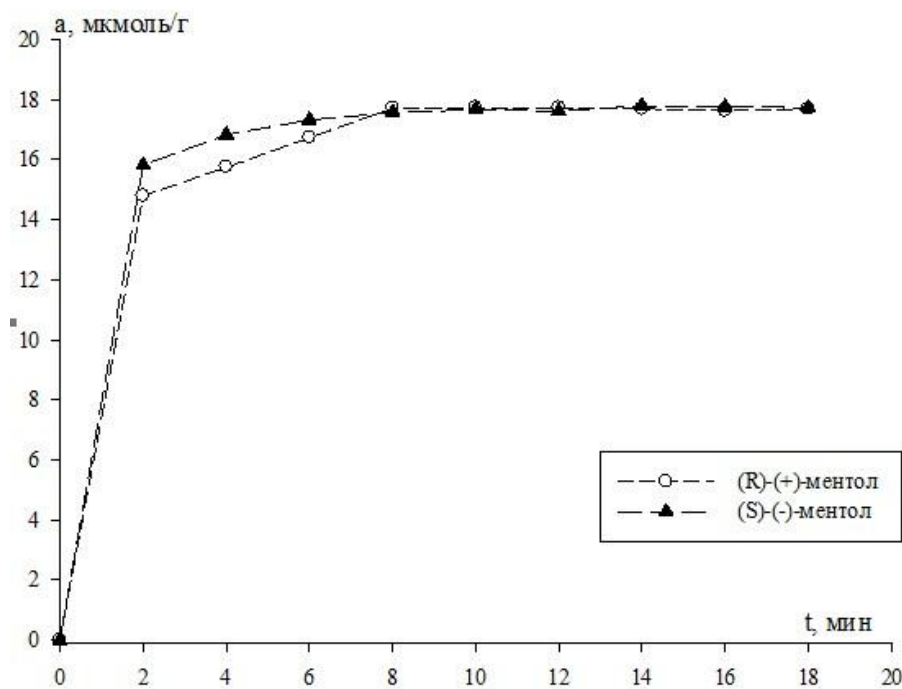


Рис. 1. Кинетическая кривая адсорбции энантиомеров ментола

На рис. 1 приведена кривая адсорбции энантиомеров ментола. Как видно из рисунка, кинетические кривые не совпадают. Максимальный коэффициент энантиоселективности равен 1,07. Адсорбция на начальном этапе (R)-(+)-ментола больше чем (S)-(-)-ментола. На графике наблюдалось резкое повышение величины адсорбции на 2 минуте как для одного энантиомера, так и для другого. К 8 минуте в системе установилось равновесие.

Для моделирования кинетики адсорбции были использованы модели псевдо-первого порядка Лагергрена, псевдо-второго порядка Хо и Маккея и модель Еловича.

С наибольшим коэффициентом корреляции кинетические кривые энантиомеров ментола описывает модель псевдо-второго порядка Хо и Маккея. Данное уравнение позволяет учитывать не только взаимодействия сорбат-сорбент, но и межмолекулярные взаимодействия адсорбируемых веществ, что и определяет высокую адекватность использования кинетической модели Хо и Маккея. Показано, что константа скорости адсорбции для (R)-(+)-ментола составляет $0,0426 \text{ г мг}^{-1} \text{ мин}^{-1/2}$, для (S)-(-)-ментола — $0,0196 \text{ г мг}^{-1} \text{ мин}^{-1/2}$. Это говорит о том, что на распознавание оптических изомеров влияет различная скорость их адсорбции.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10079).

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ ОСТАТКОВ ПЕРЕРАБОТКИ САХАРНОГО ТРОСТНИКА В МОНООКСИД УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА: ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

**Бельдова Д.А.^{1,3}, Медведев А.А.^{1,3}, Соколовский П.В.^{1,3},
Машкин М.Ю.^{1,3}, Кустов А.Л.^{1,2,3}**

¹*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, г. Москва.*

E-mail: dashabelk@yandex.ru.

²*НИТУ МИСИС, Россия, г. Москва.*

³*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Россия, г. Москва.*

При существующей мировой тенденции постоянного роста энергопотребления очевидна необходимость поиска эффективных способов использования альтернативных источников органического сырья [1]. Количество ежегодно производимой биомассы действительно впечатляет (в случае сахарного тростника оно достигает 1,6 млрд тонн в год), а количество остатков биомассы оценивается примерно в 280 млн тонн в год [2]. Паровая газификация и пиролиз являются основными не биотехнологическими способами утилизации жмыха сахарного тростника и других отходов, таких как листья и т. д. [3]. Настоящая работа направлена на приготовление и исследование каталитических систем на основе триады железа для выявления зависимости активности полученных материалов в газификации остатков сахарного тростника.

Образцы готовили следующим образом: нитраты Fe, Co или Ni растворяли в соответствующем количестве воды. Жмых сахарного тростника (5 г) пропитывали соответствующим количеством раствора соли для получения желаемого содержания металла (1, 3 или 5 масс. %). Образцы высушивали при температуре 50 °С в течение 24 часов в сушильном шкафу. Таким образом, была приготовлена серия из 10 образцов (включая образец сравнения), где массовые доли металла составляли 1, 3 или 5 масс. %, (Fe, Co или Ni).

Результаты оценки каталитической активности в процессе углекислотной конверсии остатков сахарного тростника в присутствии металлов триады железа представлены на рисунке 1. Показано, что активность образцов убывает в следующем ряду: Co » Ni >> Fe » образец сравнения. Можно заметить перегиб зависимости активности от температуры для об-

разцов, содержащих соединения кобальта и никеля, связанный с тем, что углеродный материал при линейной развертке по температуре полностью вступил во взаимодействие с газифицирующим агентом. Образцы до и после конверсии исследованы рядом физико-химических методов анализа: РФА, СЭМ-РСМА, ПЭМ.

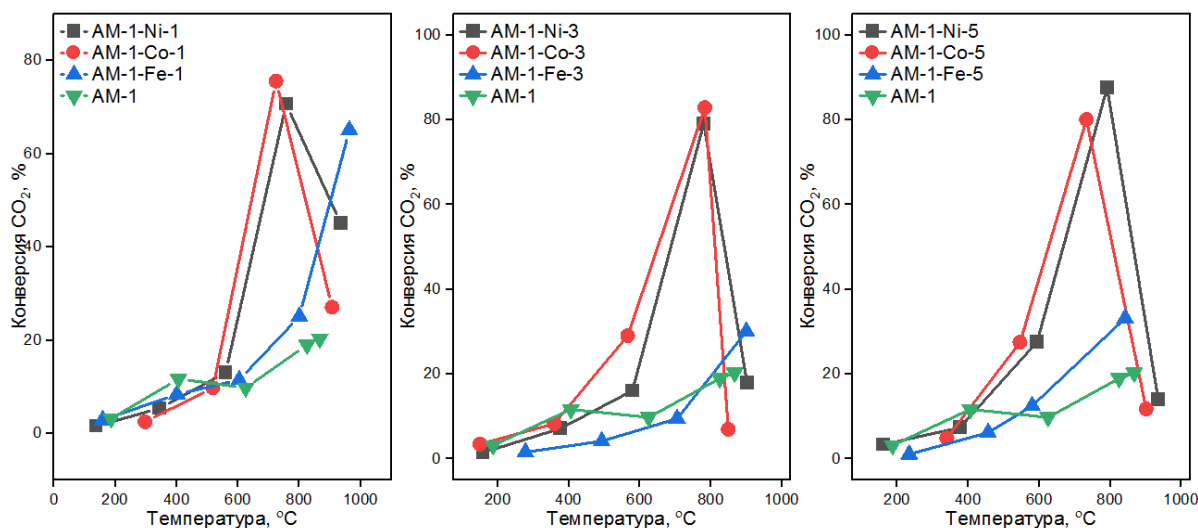


Рис. 1. Температурная зависимость конверсии остатков сахарного тростника для образцов с различной массовой долей нанесенного металла триады железа

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования (мега-грант 075-15-2021-591).

Литература

- [1] Evdokimenko N. et al. Sponge-like CoNi Catalysts Synthesized by Combustion of Reactive Solutions: Stability and Performance for CO₂ Hydrogenation // *Materials*. 2022. Vol. 15, № 15. P. 5129.
- [2] Kustov L.M., Kustov A.L., Salmi T. Processing of lignocellulosic polymer wastes using microwave irradiation // *Mendeleev Communications.*, 2022. Vol. 32, № 1. P. 1–8.
- [3] Kustov L.M. et al. Dry reforming of lignin: the effect of impregnation with iron // *Mendeleev Communications*. 2021. Vol. 31, № 3. P. 376–378.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРСПЕКТИВ РАЗРАБОТКИ РАНЕВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА

Беляева К.А.¹, Аликина Ю.А.², Голубева О.Ю.²

¹*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), кафедра общей химической технологии и катализа, Россия, г. Санкт-Петербург. E-mail: kbeliaeva031@gmail.com.*

²*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, Россия, г. Санкт-Петербург.*

В последние годы появилось много образцов раневых покрытий, отличающихся по химическому составу основы и добавляемых в них лекарственных веществ. Вместе с тем до сих пор не существует универсального препарата, пригодного для использования во все фазы раневого процесса при ранениях различной глубины. Одним из перспективных направлений в разработке новых перевязочных средств является создание биологически активных раневых покрытий, на основе технологии полупроницаемых мембран и сорбентов на основе синтетических монтмориллонитов.

Монтмориллонит ($\text{Na}_{2x}(\text{Al}_{2(1-x)}, \text{Mg}_{2x})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) является одним из наиболее интересных представителей слоистых силикатов, так как обладает высокой способностью сорбировать токсические вещества, что позволяет его использовать в качестве материала медицинского назначения, энтеро-, гемо-, вульнеросорбента.

Природные минералы отличаются различным химическим и минералогическим составом, зависящим от месторождения, что сказывается на постоянстве таких характеристик как поверхностный заряд, катионно-обменная емкость, структурные и микроструктурные характеристики. Кроме того, наличие примесных фаз приводит к появлению токсичности у природных минералов, что ограничивает их применение в медицине. Использование синтетических материалов вместо природного сырья может рассматриваться как один из возможных путей разработки новых инновационных материалов и технологий, позволяющих решить задачи импортозамещения, в частности при разработке новых лекарственных препаратов и других материалов медицинского назначения.

Целью данной работы является исследование адсорбционных свойств синтетических монтмориллонитов по отношению к парам воды и гемолитической активности, с целью их дальнейшего применения в качестве компонентов раневых покрытий. Исследование гемолиза – разрушения эритроцитов с выходом гемоглобина в плазму крови, является важным этапом исследования лекарственных препаратов и материалов медицинского на-

значения, результаты которого коррелируют с токсичностью. Считается, что гемолиз на уровне 5 % и ниже позволяет использовать материалы в медицине. Образцы монтмориллонита были синтезированы в гидротермальных условиях (350 °С, 700 атм., 72 ч.) в лаборатории химии силикатных сорбентов Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова.

Таблица 1. Характеристики исследуемых образцов

Образец	Состав по синтезу	Химический состав, мас. %				$S_{уд.}$, м ² /г	ξ - потенциал, мВ
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O		
Al 0	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · H ₂ O	54.11	–	32.52	0.11	188	–33.6
Al 0.2	Na _{1.8} Al _{0.2} Mg _{1.8} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · H ₂ O	58.10	5.32	18.31	3.52	320	–37.0
Al 1.0	Na _{1.0} Al _{1.0} Mg _{1.0} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · H ₂ O	53.00	22.82	8.04	2.69	464	–34.1

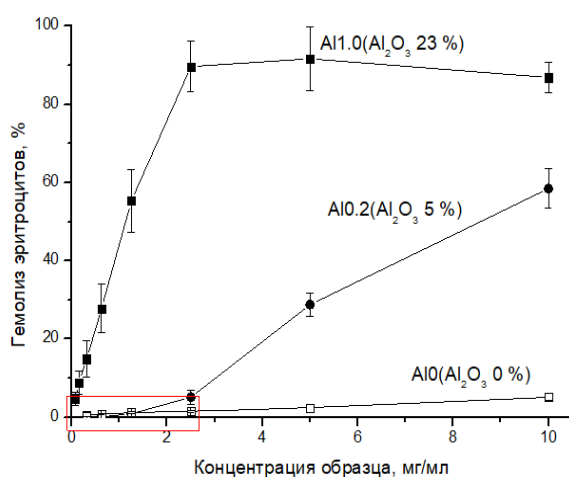


Рис. 1. Гемолитическая активность образцов монтмориллонита с различным содержанием оксида алюминия

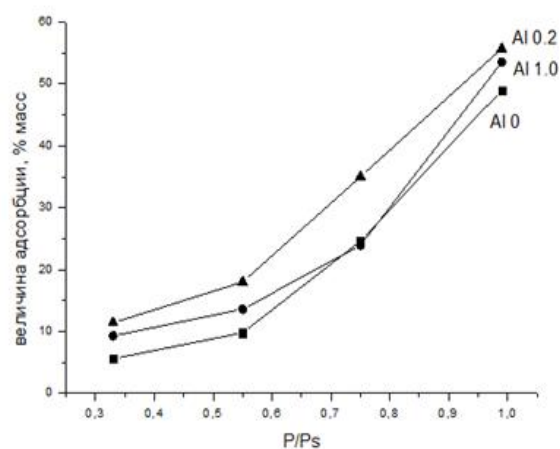


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров воды

Проведенные исследования показали, что образец Al0 (без алюминия) обладает самой низкой гемолитической активностью, а значит токсичностью, среди исследованных образцов. Образец Al0.2 обладает лучшими адсорбционными свойствами по отношению к парам воды 54.5 % и является не токсичным при концентрации образца до 2.5 мг/мл (гемолиз не превышает 5 %), что позволяет использовать его в медицине, в частности – в раневых покрытиях.

РАСТВОРИМОСТЬ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НЕСИММЕТРИЧНОГО СТРОЕНИЯ

Березина Г.Р., Розенкова А.Д.

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

E-mail: berezina@isuct.ru.

Исследование процессов растворения макроциклических соединений позволяет получить сведения о состоянии этих соединений в растворах, а также выявить основные факторы взаимодействия в системе макроцикл – растворитель.

Методом изотермического насыщения со спектрофотометрическим контролем концентрации определена растворимость синтезированных соединений в ДМФА при 298,15 К. Растворимость синтезированных соединений измерялась на термостатируемой установке для встряхивания ампул.

Определяющими факторами структуры раствора являются координация молекул растворителя около растворенной частицы, а также взаимодействия растворитель – растворитель, частица – частица. Вода ближе всего подходит по свойствам к универсальному растворителю. В отличие от воды, органические растворители имеют свои особенности. Они менее структурированы за счет координационных взаимодействий, менее полярны, чем вода. Органические растворители полифункциональны. При растворении происходит переход между двумя кристаллическими формами, наблюдается высокая конформационная подвижность молекул в растворе и разрушение структуры растворителя.

Центрами сольватации в молекуле макроциклов, в зависимости от природы растворителя может быть: сопряженная система π -электронов макроцикла в целом, различные функциональные заместители и фрагменты. Имеющиеся в молекуле макроцикла центры специфической и универсальной сольватации определяют ее специфику поведения в растворе.

ДМФА – полярный растворитель с ярко выраженной электронодонорной способностью (донорное число по Гутману $DN = 26.6$). Растворимость изученных соединений в ДМФА составляет 10^{-4} моль/л, наиболее благоприятны условия сольватации у соединения (3).

Таблица. Растворимость (S) синтезированных соединений в ДМФА

Соединение	lg ε	λ, нм	S*10 ⁴ , моль/л (298,15 К)
<p>1</p>	3.7	414	1.81
<p>2</p>	3.4	412	1.93
<p>3</p>	3.9	417	2.68

Соединения получены конденсацией замещенных индена-2 с ароматическими диаминами в определенных условиях в среде ДМФА. Макроциклы – порошкообразные вещества коричневого и темно-коричневого цвета, разлагающиеся при 400-500 °С (ДСК). Очищали методом колоночной хроматографии на окиси алюминия, используя в качестве элюента ДМФА, растворимы в ДМФА и этаноле. Состав синтезированных макроциклов подтвержден данными элементного анализа и масс-спектрометрией.

Сопряженные макроциклические соединения имеют более низкие энергии межмолекулярных взаимодействий в кристалле, связанные с неплотской структурой и конформационной нежесткостью их молекул.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Ni-Cu/CeO₂ В РЕАКЦИИ КИСЛОРОДНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Боброва М.С., Юн Э. А., Либерман Е.Ю., Клеусов Б.С., Конькова Т.В.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Россия, г. Москва. E-mail: marybobrik222@mail.ru

АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита “НИИГрафит”», Россия, г. Москва.

Производство синтез-газа – ключевой процесс химической технологии, обеспечивающим потребность в водороде, являющимся перспективным экологическим видом топлива. Кислородная конверсия метана (ККМ) обладает, в отличие от применяемой в промышленности паровой конверсии, рядом преимуществ, к которым относится экзотермичность и получаемое соотношение продуктов реакции H₂ и CO равное 2, что благоприятно для осуществления синтеза Фишера-Тропша и метанола. В качестве катализаторов ККМ применяются Ni, Co и платиноиды, нанесенные на различные оксидные носители. Никелевые катализаторы не уступают по активности системам, содержащим благородные металлы, однако их существенным недостатком является сажеобразование, приводящее к блокировке активных поверхностных центров и, как следствие, снижению каталитической активности [1]. Применение диоксида церия или твердых растворов на его основе позволяет не только снизить процесс сажеобразования, но и повысить каталитическую активность.

Целью данной работы являлся синтез биметаллического катализатора Ni-Cu/CeO₂ и исследование его активности в реакции парциальной конверсии метана.

Синтез катализатора проводили следующим образом. Носитель – диоксид церия получали путем осаждения оксалата церия из водного раствора Ce(NO₃)₃ (0,5 моль/л) с его последующим термолизом в окислительной атмосфере. В качестве осадителя применяли водный раствор щавелевой кислоты (1 моль/л). Полученный осадок фильтровали под вакуумом. Образец сушили при 80 °С в течение 6 часов, затем прокаливали при температуре 550 °С в течение 2 часов. Носитель пропитывали насыщенным раствором ацетилацетоната меди Cu(OAc)₂, сушили при температуре 80 °С в течение 10 часов и прокаливали при температуре 550 °С в течение 2 часов (скорость подъема температуры составляла 5°С/мин). Затем проводили пропитку раствором Ni(NO₃)₂, сушили при 80 °С в течение 6 часов, затем прокаливали при температуре 550 °С в течение 2 часов.

Элементный состав образцов проводили методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) с помощью с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализатора INCA ENERGY+ («Oxford Instruments», Вели-

кобритания) в Центре коллективного пользования Д.И. Менделеева. Исследования фазового состава проводили методом рентгенофазового анализа на порошковом дифрактометре D2 Phazer с использованием медного излучения ($\lambda = 0,15418$ нм). Обработка данных проводилась с помощью программы EVA и TOPAS. Размер кристаллитов рассчитывали по формуле Селякова-Шерера. Морфологию поверхности синтезированных образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JSM-6510 LV («JEOL», Япония) в центре коллективного пользования имени Д.И. Менделеева. Микрофотографии поверхности образцов были получены при ускоряющем напряжении 15 кВ с помощью детектора вторичных электронов. Текстульные характеристики образцов – удельную поверхность ($S_{уд}$) и общий объем пор (V_{Σ}) – исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе NOVA 1200e (“Quantachrome” США).

Каталитическую активность образцов в реакции окисления CO исследовали проточным методом. Навеску катализатора массой 0,3 г смешивали с кварцем и помещали в U-образный кварцевый реактор и пропускали через него модельную смеобсь: CH_4 – 3 об. %; O_2 – 1 об. %; N_2 – баланс (ОАО «Линде Газ Рус»). Эксперименты проводили при скорости газовой смеси 60 мл/мин в интервале температур от 20 до 700 °С. Концентрацию компонентов смеси (O_2 , N_2 , CH_4 , CO) определяли на газовом хроматографе CHROM-5 (Чехия). Для оценки активности катализаторов применяли температуры 50%-ной и 90%-ной конверсии CH_4 .

Согласно результатам проведенного элементного анализа, содержание нанесенных компонентов составляет Ni – 18 %, Cu – 3 % в пересчете на металл. С помощью проведенных исследований методом рентгеновской дифракции установлено наличие двух фаз: диоксида церия ($a = 5.422 \text{ \AA}$) и металлического никеля ($a = 3.526 \text{ \AA}$). Размер кристаллитов фазы диоксида церия составляет 17 нм, никеля – 18 нм. При этом не обнаружено фазы медьсодержащих соединений, что может быть обусловлено как ограниченностью применяемого метода, так и возможным образованием поверхностных твердых растворов $Cu_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$ на основе кубической решетки диоксида церия. Частицы образца, по данным СЭМ, имеют ярко-выраженную пластинчатую форму. Размер частиц составляет 3–5 мкм. На поверхности частиц визуализируются частицы нанесенного компонента.

Синтезированный образец обладает мезопористой структурой, о чем свидетельствует наличие конденсационно-капиллярного гистерезиса на кривой адсорбции-десорбции азота. Форма петли гистерезиса относится к типу В, характерным для щелевидных пор, что, очевидно, обусловлено пластинчатой формой частиц. Удельная поверхность образца составляет 62 m^2/g , суммарная пористость – 0,143 мл/г. Образец имеет мономодальное распределение пор по размерам, преобладающий размер которых составляет 4 нм.

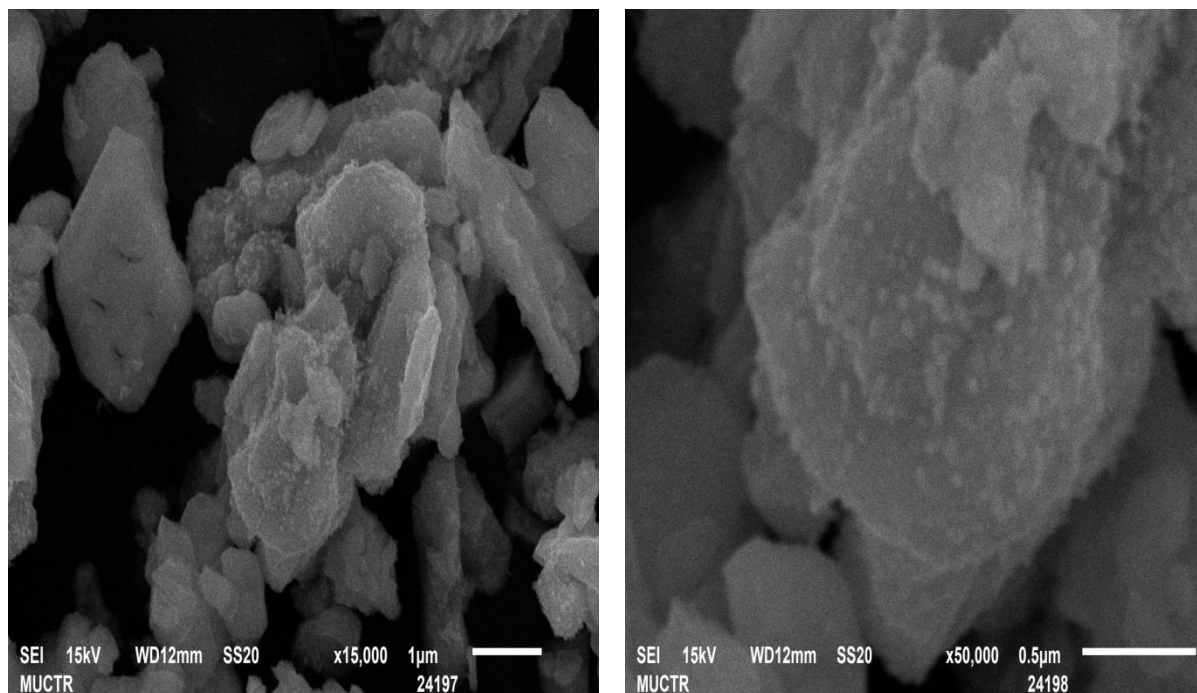


Рис. 1. Микроснимок СЭМ образца Ni-Cu/CeO₂

Синтезированный катализатор обладает высокой каталитической активностью в реакции ККМ. Полная конверсия метана в синтез-газ наблюдается при температуре 657 °С, что ниже температуры конверсии для образца 18 % Ni/Al₂O₃ (T_{100%} 715 °С). Эффект увеличения каталитической активности, очевидно, обусловлен наличием в составе образца меди, принимающей участие протекающей реакции конверсии метана.

Существенным недостатком исследованного образца является низкая термическая устойчивость. Так, после проведения каталитических испытаний наблюдается снижение удельной поверхности до 21 м²/г и уменьшение суммарного объема пор до 0,051 мл/г. По-видимому, наблюдаемый эффект обусловлен спеканием образца в процессе проведения каталитических исследований. Для повышения термостойкости диоксида церия рекомендуется проводить допирование ионами Zr⁺⁴ для повышения термостойкости [2].

Литература

- [1] Дедов А.Г., Локтев А.С., Мухин И.Е., Караваяев А.А., Тюменова С.И., Баранчиков А. Е., Иванов В.К., Маслаков К.И., Быков М.А., Моисеев И.И.// Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 2. С. 156–166.
- [2] Liberman E.Y., Kleusov B.S., Naumkin A.V., Zagainov I.V., Simakina E.A., Izotova A.O. // Inorganic Materials: Applied Research. 2021. V. 12. Is. 2. P. 468–476.

ИОНООБМЕННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ФЕРМЕНТАЦИОННЫХ СРЕД

Бондарева Л.П., Озолс В.У.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», Российская Федерация, г. Воронеж. E-mail: larbon@mail.ru.

Молочную кислоту производят в промышленных масштабах в течение практически последних ста лет, и все это время решается задача выделения и очистки целевого компонента. В настоящее время расширяется производство молочной кислоты для синтеза биоразлагаемых полимеров, в первую очередь полилактида. Для получения молочной кислоты используют различное сырье, содержащее глюкозу, сахарозу и мальтозу. Основным способом синтеза молочной кислоты является ферментативный метод, при этом в процессе брожения могут образовываться побочные продукты, в том числе уксусная кислота.

Согласно многочисленным литературным данным существуют различные методы выделения молочной кислоты из ферментационных сред, основные из них мембранные, экстракционные и сорбционные. Наиболее перспективным можно считать сорбционный метод, позволяющий полностью очистить молочную кислоту от примесей. Выделение проводят на минеральных материалах, в первую очередь на неселективных углеродных адсорбентах, а также на различных ионообменниках.

Целью исследования стало установление наиболее перспективного анионообменника и условий сорбции молочной кислоты из ферментационных водных сред, содержащих уксусную кислоту. В работе изучена сорбция молочной и уксусной кислот из водных растворов и ферментационных сред на промышленных анионообменниках в различных рабочих формах.

Сорбция в статических условиях изучалась на сильноосновных ионообменниках АВ-17 и Purolite A430, различающихся полной статической емкостью и динамическими характеристиками, а также на слабоосновном ионообменнике АН-511. Исходные формы анионообменников готовили динамическим способом по стандартной методике. Сорбцию проводили в течение 24 часов методом переменных концентраций при температуре 298 К на СI- и ОН-формах ионообменников. Концентрацию молочной кислоты в исходных и равновесных растворах определяли спектрофотометрическим методом, суммарную концентрацию кислот – методом кислотно-основного титрования. Изотермы сорбции получали из модельных водных растворов, содержащих только молочную кислоту или только уксусную кислоту, а также из ферментационных водных растворов, содержащих мо-

лочную кислоту в смеси с другими органическими веществами, в том числе уксусной кислотой.

Изотермы сорбции молочной кислоты на анионообменниках имеют вид близкий к S-образному, что может свидетельствовать об изменении природы сорбционных взаимодействий и наличии наряду с ионным обменом не-обменного поглощения органического соединения. Изотермы сорбции уксусной кислоты относятся к Ленгмюровскому типу. По изотермам рассчитаны равновесные характеристики сорбции, обменная емкость (CE), предельная адсорбция (A_{∞}), константы сорбционного равновесия (k) молочной и уксусной кислот. Начальные линейные участки изотерм описаны уравнением Генри и рассчитаны коэффициенты распределения молочной кислоты между водными растворами и ионообменниками (K_T) (см. таблицу). Погрешность определения величин не превышала 4 %.

Таблица. Равновесные характеристики сорбции на анионообменниках при 298 К

Анионит (рабочая форма)	молочной кислоты				уксусной кислоты	
	CE , ммоль/дм ³	A_{∞} ммоль/г	k	K_T	A_{∞} , ммоль/г	k
AB-17 (Cl ⁻)	0,30	0,025	672	0,0168	0,90	350
AB-17 (OH ⁻)	0,35	0,085	694	0,0589	0,50	301
Purolite A430 (OH ⁻)	0,45	0,100	288	0,0287	0,30	780
АН-511 (OH ⁻)	0,90	0,087	205	0,0178	0,40	281

Установлено, что на анионитах АВ-17 и АН-511 полученные характеристики сравнимы, поэтому разделения кислот на стадии сорбции затруднительно. Наибольшее значение сорбционной емкости по молочной кислоте имеет Purolite A430, при этом емкость по уксусной кислоте невысокая. Необходимо отметить, что изученные анионообменники имеют значения емкости, превышающие их полные обменные емкости. Данное явление можно объяснить механизмом сорбционных взаимодействий молочной кислоты с сорбентом, характерным для органических соединений. При низких степенях заполнения сорбция протекает на активных центрах, которыми в ионообменниках являются функциональные группы. По мере заполнения ионообменника молочной кислотой сорбция протекает за счет межмолекулярных взаимодействий между сорбатом и сорбентом и между молекулами сорбата, что и приводит к увеличению сорбционной емкости анионообменников.

В работе изучена сорбция молочной кислоты на анионите Purolite A430 в динамических условиях из водных и различных ферментационных растворов. Сорбционные фронты обеих кислот имеют традиционную форму «волны» с обостренными начальными и незначительно размытыми конечными участками выходных кривых сорбции. Параллельное расположение выходных кривых сорбции при различной скорости пропускания раствора

предполагает внешнедиффузионное лимитирование массопереноса кислот. Показано, что наибольшее разделение кислот на стадии сорбции происходит при скорости пропускания раствора 7,5 см³/мин. Поглощение молочной и уксусной кислот анионитом А430 в ОН-форме происходит полностью, первой из колонны выходит молочная кислота, затем уксусная. Степень разделения кислот на стадии сорбции достигает 40 %. Отмечено, что из ферментационных растворов различного состава молочная кислота сорбируется селективно.

В работе подобраны условия десорбирования молочной кислоты из ионообменника. Десорбцию проводили водным раствором серной кислоты различной концентрации и установили, что лучшее разделение молочной и уксусной кислот происходит десорбцией раствором с концентрацией 20 % со скоростью пропускания 6 см³/мин. Степень извлечения молочной кислоты достигает 100 %, а разделение молочной и уксусной кислот – 90 % [1]. Циклы сорбции – десорбции проводились традиционным противоточным способом, при сорбции раствор подавался снизу, при десорбции – сверху.

Предложенный способ выделения молочной кислоты успешно апробирован на культуральных жидкостях, полученных в лабораторных условиях на различных микроорганизмах и питательных средах.

Работа выполнена в соответствии с Координационным планом секции «Адсорбционные явления» научного совета РАН по физической химии пункт программы V.6 2.15.6. СМ номер темы 22-03-460-15).

Литература

- [1] Корнеева О.С., Бондарева Л.П., Шуваева Г.П., Озолс В.У., Бондарева О.В., Толкачева А.А. Способ ионообменного выделения молочной кислоты из культуральной жидкости // Патент России № 2787220, 2022. Дата публикации: 30.12.2022 Бюл. № 1.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ ВОЗДУХА НА НИЗКОМОДУЛЬНЫХ ЦЕОЛИТНЫХ МЕМБРАНАХ

**Борисова Т.Н., Севергина Е.С., Румянцев Р.Н.,
Прозоров Д.А., Гордина Н.Е.**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, г. Иваново. E-mail: borisova.tat.n@gmail.com.

Исследования в области мембранных технологий вызывает интерес в силу возможности разделения различных смесей веществ, как жидких, так и газообразных. Перспективы развития мембран являются значимыми для большого спектра отраслей промышленности. Мембраны на основе цеолитов привлекли большинство исследователей благодаря своей высокой механической прочности, термической стабильности и устойчивости к органическим растворителям. Разделение компонентов воздуха является важным процессом. Кислород высокой чистоты требуется для решения большого количества задач в фармацевтической и горнодобывающей промышленности [1]. Таким образом, актуальным является вопрос синтеза цеолитных мембран имеющих высокую селективность к разделяемым компонентам.

Синтез цеолитных мембран проводился с помощью ультразвуковой обработки и различных способов кристаллизации, микроволновой и гидротермальной. В качестве носителя методом прессования изготавливали подложки из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Синтезировали три разных типа цеолита на поверхности подложки, которые относятся к низкомодульным цеолитам, а именно LTA, SOD и GIS. В результате были получены однородные мембраны с высоким содержанием кристаллической фазы цеолита на подложке.

Проведено исследование по разделению воздуха на цеолитных мембранах типа LTA, SOD и GIS. Схема лабораторной установки по разделению воздуха представлена на рисунке 1, где хроматографом фиксировали количество азота и кислорода в газовой смеси на выходе из реактора с мембраной. Суть эксперимента заключается в селективной сорбции азота с концентрированием кислорода на выходе.

В результате исследования было установлено, что цеолитная мембрана LTA показывает максимальную адсорбционную способность по азоту и составляет $11,64 \text{ см}^3/\text{г}$, что соответствует степени разделения 98 %. Показатели цеолитных мембран SOD и GIS ниже, и составляют $8,5 \text{ см}^3/\text{г}$ и $7,88 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно.

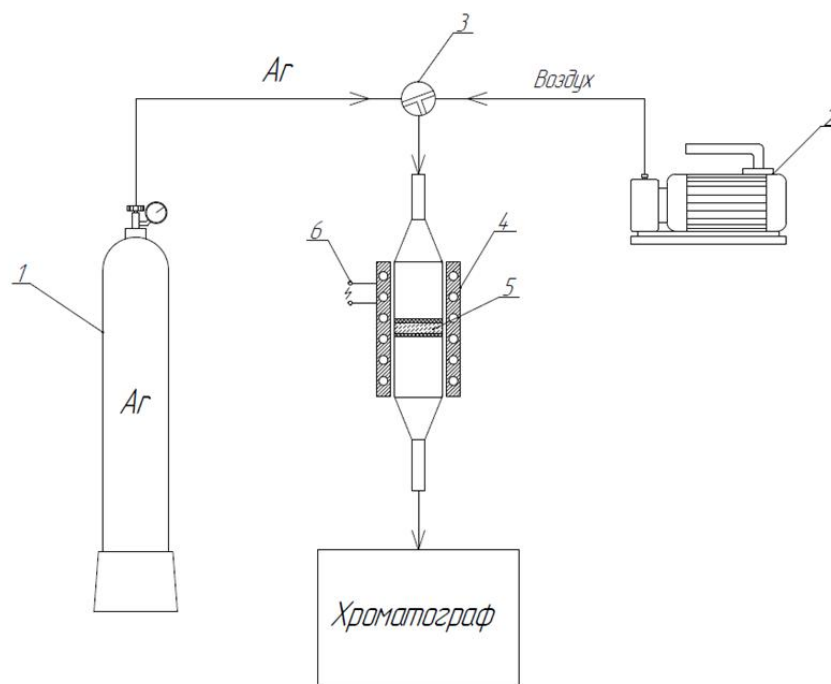


Рис. 1. Установка по разделению воздуха типа SOD, LTA и GIS:
 1 – баллон, 2 – компрессор, 3 – трёхходовой кран, 4 – нагреватель,
 5 – мембрана в реакторе, 6 – термопара

Цеолит типа LTA имеет размер элементарной ячейки $24,76 \text{ \AA}$, что в 2,5 раза больше, чем у мембраны типа GIS и почти в 3 раза больше, чем у SOD. Большой размер элементарной ячейки обеспечивает протекание диффузии газов в порах слоя цеолита на мембране медленнее и поэтому именно мембрана LTA проявляет более сильный эффект молекулярного сита. Полученные результаты согласуются с исследованием кислотно-основных свойств поверхности на данных типах мембранах [2], где определено, что наличие в структуре цеолита α - и β - ячеек является определяющим фактором превосходных адсорбционных и каталитических свойств.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Литература

- [1] Cao Z., Anjkar N.D., Yang S. Small-pore zeolite membranes: a review of gas separation applications and membrane preparation // Separations. 2022. Vol. 9, I. 2. P. 47.
- [2] Gordina N.E., Borisova T.N., Klyagina K.S. [et al] Investigation of NH_3 desorption kinetics on the LTA and SOD zeolite membranes // Membranes. 2022. Vol. 12. P. 147.

ВЫБОР ГИДРОФОБИЗАТОРА ДЛЯ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНО-МИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОЙ ГЛИНЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

**Буйко М.С., Митрошина А.А., Савинская Е.А.,
Фидченко М.М., Алехина М.Б.**

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, РФ,
г. Москва.*

E-mail: mbalekhina@yandex.ru.

Широкое применение в практике сорбционной очистки воды от органических веществ находят активированные угли, однако они являются дорогостоящим материалом. В виду ряда достоинств природных глин (доступность, дешевизна, наличие достаточных сырьевых ресурсов) целесообразно производство адсорбентов на их основе. Большой интерес для использования в качестве сорбентов органических веществ из водных сред вызывают гидрофобизированные углеродно-минеральные материалы, получаемые на основе природных минералов, модифицированных углеродом.

Для придания природной глине необходимых для качественной очистки воды свойств, таких как гидрофобность, адсорбционная ёмкость и плаучесть используют методы искусственной гидрофобизации [1–3].

Гидрофобизация – один из распространенных и востребованных методов для модификации сорбентов для очистки сточных вод от различных органических примесей и ПАВ. Искусственное создание водоотталкивающих свойств, состоящее в формировании на поверхности минералов тонких слоев гидрофобизаторов либо органической, либо кремнийорганической природы: четвертичные аммониевые соединения, высокомолекулярные соединения, соли карбоновых кислот, кремнийорганические соединения – является весьма перспективным. Метод предусматривает термообработку исходного материала с удалением влаги и гидрофобизацию в газовой фазе углеводородных соединений при повышенных температурах [3].

Целью работы явился выбор гидрофобизатора для синтеза углеродно-минеральных материалов на основе природной глины и исследование его адсорбционных свойств по НП АВ неонол АФ 9–10.

В качестве сырья была использована желтая глина Борщевского месторождения Калужской области с содержанием монтмориллонита до 65 мас. %. В качестве гидрофобизаторов были использованы шинная крошка (ШК), рисовая шелуха (РШ) и пиролизованная рисовая шелуха

(ПРШ). Насыпная плотность исходных материалов составляла: РШ 0,12 г/см³; ПРШ 0,19 г/см³ и ШК 0,44 г/см³.

Общая схема получения гранулированных УММ состояла из тонкого измельчения желтой глины Борщевского месторождения, смешения глины и гидрофобизатора в соотношении 75:25, формования полученной смеси, сушки гранул при 105 °С до постоянной массы. Далее формованные частицы смеси реагентов подвергали пиролизу, который осуществляли в кварцевом реакторе без доступа воздуха при 750 °С [4].

Обозначения образцов: природная глина/гидрофобизатор; например, природная глина/рисовая шелуха – ПГ/РШ.

Насыпную плотность полученных образцов определяли, согласно ГОСТ 16190-70. Суммарный объем пор (V_{Σ} , см³/г) определяли по влагоемкости, согласно ГОСТ 17219-71. Объем сорбирующих пор (по сумме микро- и мезопор измеряли весовым методом при насыщении объема пор образца парами бензола при комнатной температуре в эксикаторе [4].

Определение изотерм адсорбции неона АФ 9-10 на исходной глине и УММ проводили, согласно следующей методики. В модельные растворы неона АФ 9-10 добавляли навески предварительно высушенных адсорбентов разной массы и встряхивали в шейкере до установления равновесия. После разделения фаз определяли равновесную концентрацию НПАВ неона АФ 9-10 в водном растворе с помощью спектрофотометра Specord M40 в кюветах с длиной оптического пути 1 см при длине волны $\lambda = 272$ нм по заранее построенной калибровочной зависимости. Ошибка определения концентрации неона АФ 9-10 составляла 10 %.

Величину избыточной адсорбции неона АФ 9-10 рассчитывали по формуле:

$$G = \frac{(c_o - c_p) \cdot V}{g}, \quad (1)$$

где G – величина избыточной адсорбции неона, мг/г; c_o – концентрация исходного раствора, мг/л; c_p – концентрация равновесного раствора, мг/л; V – объем раствора, л; g – масса адсорбента, г.

Физико-химические свойства полученных образцов приведены в таблице.

Таблица. Физико-химические свойства образцов УММ

№ п.п.	Наименование образца	Насыпная плотность, г/см ³	Суммарный объем пор по воде, см ³ /г	Объем сорбирующих пор по бензолу, см ³ /г
1	ПГ/РШ	0,45	0,74	0,20
2	ПГ/ПРШ	0,42	0,78	0,29
3	ПГ/ШК	0,55	0,37	0,42

Как видно из таблицы пиролизованные образцы обладали близкими свойствами, независимо от типа гидрофобизатора. Наибольшим объемом сорбирующих пор по C_6H_6 и наименьшим значением объема пор по воде характеризуется образец ПГ/ШК. Значения суммарного объема пор по воде для образцов ПГ/РШ и ПГ/ПРШ, возможно завышены, в связи со значительным содержанием диоксида кремния. Наличие силанольных групп на поверхности адсорбентов ПГ/РШ и ПГ/ПРШ придает им частично гидрофильные свойства.

Изотермы избыточной адсорбции неона АФ 9-10 при 20 °С на природной глине и УММ, полученными при использовании различных гидрофобизаторов и пиролизованными при близких температурах, приведены на рисунке. Здесь же представлена изотерма адсорбции неона АФ 9-10 на исходной желтой глине Борщевского месторождения. Перед экспериментом глина была высушена при 105 °С до постоянной массы.

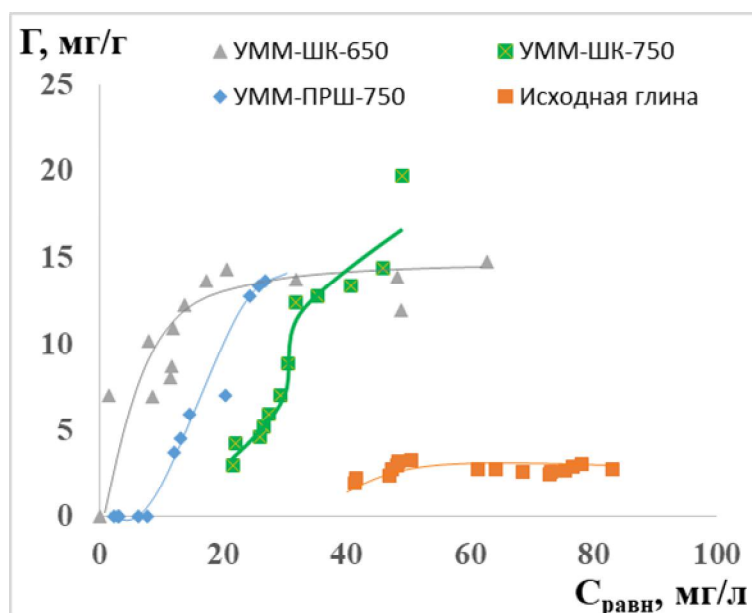


Рис. 1. Изотермы избыточной адсорбции неона АФ 9-10 при 20 °С на природной глине и УММ

Как следует из рисунка, адсорбционная способность углеродно-минеральных образцов адсорбентов в исследованном диапазоне концентраций НПАВ была примерно одинаковой вне зависимости от использованного гидрофобизатора: шинной крошки или пиролизованной рисовой шелухи, – и в несколько раз превысила адсорбционную емкость природной глины.

Поэтому в условиях крайнего дефицита активированных углей для очистки сточных вод от ПАВ в РФ можно рекомендовать разработанные нами технологии получения новых углеродно-минеральных адсорбентов из доступного сырья (природной глины, шинной крошки, рисовой шелухи).

Литература

- [1] Кружалов А.В., Ромаденкина С.Б., Решетов В.А., Щипанова М.В. Способы получения гидрофобных сорбентов из природных материалов.// Изв. Саратов. ун-та, Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2014. Т. 14, вып. 2, С. 39–42.
- [2] Адсорбционная очистка промышленных сточных вод от нефтепродуктов модифицированным карбонатным шламом. Монография /Л.А. Николаева, М.А. Голубчиков. – Казань: КГЭУ, 2018 – 100 с.
- [3] RU 2 681 017 С1. Способ получения гидрофобных материалов. 12.03.2018.
- [4] Фидченко М.М., Варнавская А.Д., Алехина М.Б., Бузанов Г.А. Адсорбция неона АФ 9-10 на углеродно-минеральном адсорбенте на основе природного алюмосиликата и шинной крошки.// Журнал физической химии. 2022. Т. 96. № 6. С. 880–887.
- [5] Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 591 с.

ФОРМИРОВАНИЕ И РАССЛОЕНИЕ Mn-СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДОВ КАК ПУТЬ К СОЗДАНИЮ ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ

**Булавченко О.А.¹, Афонсенко Т.Н.², Юрпалова Д.В.², Винокуров З.С.¹,
Мищенко Д.Д.¹, Сараев А.А.¹, Айдаков Е.Е.¹, Коновалова В.П.¹**

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Россия, г. Новосибирск.*

E-mail: obulavchenko@catalysis.ru.

²*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Россия, г. Омск.*

Неуклонный рост производства и потребления топлива увеличивает объем вредных веществ, поступающих в атмосферу. Среди многообразия технологий, направленных на снижение выбросов, каталитическое окисление наиболее подходит для устранения значительного количества СО, летучих органических соединений и NO_x благодаря высокой эффективности и небольшим энергетическим затратам. В настоящее время предлагаемые катализаторы дожигания, как правило, содержат благородные металлы или сложные оксиды. Вследствие высокой стоимости и дефицитности благородных металлов, одним из направлений усовершенствования катализаторов нейтрализации выбросов является снижение содержания металлов платиновой группы или их полная замена оксидами переходных металлов. С этой точки зрения представляет интерес Mn-содержащие катализаторы. Они характеризуются экономичностью, экологической безопасностью, повышенной термической стабильностью и устойчивостью к отравлению каталитическими ядами. Активность оксидов марганца коррелирует со способностью ионов марганца легко менять степень окисления. При взаимо-

действии с оксидами церия/циркония наблюдается улучшение эффективности катализаторов за счет образования «реактивных» форм кислорода, которые формируются как в наночастицах оксида марганца MnO_x на поверхности носителя, так и в твердых растворах $Mn_yCe(Zr)_{1-y}O_x$. В работе рассматриваются два пути к формированию активных катализаторов: 1) синтез Mn-Ce-Zr оксидных катализаторов классическими методами соосаждения; 2) расслоение твердых растворов при введении стадий топохимического восстановления-реокисления. Катализаторы тестировались в реакции окисления CO и пропана.

Первым подходом было исследование влияние условий синтеза, соотношения компонентов на каталитические и структурные, микроструктурные свойства катализаторов, полученные методом соосаждения. Подобрана оптимальная температура прокаливания, соответствующая $600\text{ }^\circ\text{C}$, определено влияние соотношений $Zr/(Zr+Ce)$, $Mn/(Ce+Zr)$ на характеристики катализатора [1].

Вторым подходом было создание активного катализатора, образующегося не за счет формирования твердого раствора, а за счет его расслоения при введении стадии топохимического восстановления-реокисления. Основная идея заключается в том, что под действием газообразной восстановительной среды поверхность смешанного оксида обогащается катионами марганца. При дальнейшем реокислении на стадии активации или в условиях реакционной среды происходит их окисление с формированием активных состояний оксидов марганца MnO_x . С помощью методов РФЭС и ПЭМ удалось зафиксировать сегрегацию катионов марганца на поверхность твердого раствора и подтвердить, что она является причиной роста каталитической активности (рис. 1). Показано, что регулируя условия предобработки можно контролировать фазовое состояние и дисперсность кристаллических модификаций оксидов марганца, способствовать расслоению твердого раствора с формированием нового типа активных состояний [2].

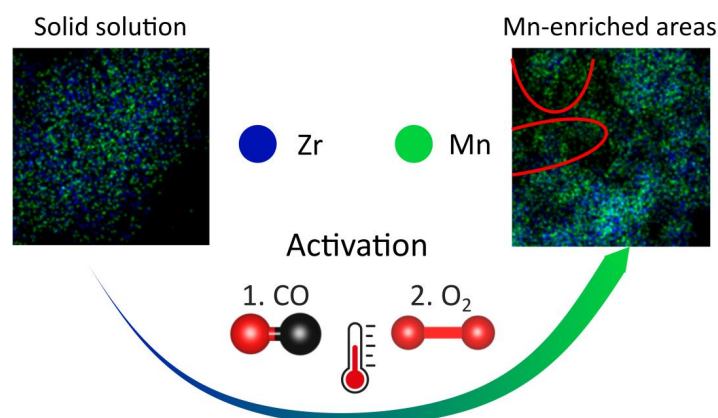


Рис. 1. Схема активации $(Mn,Zr)O_2$ катализатора, иллюстрирующая изменение распределения катионов марганца по данным ПЭМ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 21-73-10218.

Литература

- [1] Afonasenko T.N. , Yurpalova D.V. , Vinokurov Z.S. , Saraev A.A. , Aidakov E.E. , Konovalova V.P. , Rogov V.A. , Bulavchenko O.A. // Catalysts. 2023. V. 13. N 1. P. 211:1–17.
- [2] Bulavchenko O.A., Vinokurov Z.S., Afonasenko T.N., Gerasimov E.Y., Konovalova V.P. // Materials Letters. 2022. V. 315. P. 1–4.

ВЛИЯНИЕ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСНО- ПЕРИОДИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ В ВОЗДУХЕ НА СОРБЦИОННЫЕ И ФЛОТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

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

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

E-mail: bunin_i@mail.ru.

Сложность технологических схем переработки ниобий-танталовых руд во многом обуславливается кристаллохимическим составом минералов редкоземельного комплекса (отношение $Ta_2O_5:Nb_2O_5$ и $FeO:MnO$ в танталит-колумбитах определяет плотность, твердость, оптические, магнитные и электрические свойства минералов), а также их тонкой вкрапленностью и взаимным прорастанием, наличием на поверхности кристаллов оксидных пленок, нивелирующих сорбционные, флотационные и магнитные свойства разделяемых минеральных компонентов. Использование энергосберегающих высоковольтных электроразрядных технологий (Pulsed Power Technologies) в процессах переработки труднообогатимого минерального сырья позволяет обеспечить условия для эффективного раскрытия минеральных сростков и повышения контрастности физико-химических и флотационных свойств минералов и последующей сепарации в процессе флотации за счет образования на их поверхности нанообразований гидрофобного и гидрофильного состава.

В докладе представлены экспериментальные данные об изменении сорбционных и флотационных свойств минералов редких металлов (колумбита, танталита и циркона) при воздействии импульсно-периодических высоковольтных наносекундных разрядов в воздухе.

Материалы и методики исследований. Образцы колумбита $(\text{Mn}_{0.91}\text{Fe}^{2+}_{0.08}\text{Fe}^{3+}_{0.01})_{1.00}(\text{Nb}_{1.79}\text{Ta}_{0.20}\text{Ti}_{0.01})_{2.00}\text{O}_{6.00}$ представлены частицам размером от 0.5 мм до 3 мм. Танталит отвечал ниобиевому манганотанталиту $(\text{Mn}_{0.80}\text{Fe}^{2+}_{0.15}\text{Fe}^{3+}_{0.05})_{1.00}(\text{Ta}_{1.15}\text{Nb}_{0.80}\text{Ti}_{0.03}\text{Sn}_{0.02})_{2.00}\text{O}_{6.00}$. Кристаллы циркона $(\text{Zr}_{0.85}\text{Hf}_{0.03})_{0.88}[\text{Si}_{1.00}\text{O}_{3.52}(\text{OH})_{0.48}]$ размером менее 300 мкм содержали изоморфную примесь Hf^{4+} и гидроксильные группы.

Обработку минеральных проб периодически следующими мощными наносекундными электромагнитными импульсами (МЭМИ) проводили на воздухе при стандартных условиях и следующих электрофизических параметрах импульсного воздействия: вид импульсов — видеоимпульсы, $t_{fr} = 2-5$ нс — передний фронт, $t = 4-10$ нс — длительность и $U_A \sim 30$ кВ — амплитуда импульсов, $E \sim 10^7$ В · м⁻¹ — напряженность электрического поля в межэлектродном промежутке длиной ≈ 5 мм, частота повторения импульсов 100 Гц, энергия в импульсе ~ 0.1 Дж, диапазон изменения времени электроимпульсной обработки образцов составил $t_{обр.} = 10-150$ с. Перед обработкой измельченные минеральные пробы увлажняли дистиллированной водой в отношении Т : Ж = 5 : 1. В процессе воздействия МЭМИ, между частицами минералов и активным электродом генератора импульсов оставался воздушный зазор $\sim 0.1-0.5$ мм, что приводило к развитию искровых разрядов между поверхностью частиц и электродом.

Методика проведения экспериментов по сорбции соединений каприлгидроксамовой кислоты (СНА, Caprylhydroxamic Acid) на поверхности минералов включала следующие этапы: минеральные пробы массой 1.00 г (размер частиц $-100 + 63$ мкм) в исходном состоянии и после обработки МЭМИ перемешивали (агитировали) в камере лабораторной флотационной машины при pH 2.5 (HCl, Т : Ж = 1 : 10) в течение 3 мин; затем в камеру подавался раствор СНА (800 мг/л), время контакта минеральных частиц с реагентом составляла 3 мин. Твердую фазу минеральных суспензий изучаемых минералов отделяли фильтрацией, промывали десятикратным объемом дистиллированной воды, высушивали на воздухе и поверхность частиц анализировали методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье (ИКФС). ИК-спектры диффузного отражения регистрировали с использованием спектрометра IR-Affinity (Shimadzu) с приставкой Diffuse IR (Pike Tech) в спектральном диапазоне от 4000 см⁻¹ до 400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Для каждого образца регистрировали не менее 10 спектров, число сканов для каждого спектра — 100. Для установления полуколичественных характеристик адсорбции реагента на минеральных частицах до и после воздействия МЭМИ, обработку и анализ ИК-спектров проводили с использованием программного обеспечения IR Solution (Shimadzu).

При проведении флотационных экспериментов оценивали выход минералов в пенный продукт (мономинеральной) флотации в присутствии флотационного реагента (СНА) в кислой среде pH 2.1. Флотацию проводили до и после предварительной обработки МЭМИ минеральных навесок 1 г

крупностью – 0.063 мм в лабораторной флотомашине с камерой объемом 20 мл. Время агитации с реагентом 1 мин, время флотации 2 мин.

Результаты и их обсуждение. ИК-спектр каприлгидроксамовой кислоты представлен серией полос: 3217 см^{-1} (валентные колебания N–H в составе NH_2 -групп), 3050 см^{-1} (валентные колебания OH-групп), $2924\text{--}2850\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ -групп), дублет $1662\text{--}1624\text{ см}^{-1}$ (связь C=O, полоса амид I), 1562 см^{-1} (составные частоты C–N и N–H или полоса амид II); 1465 , 1423 , 1377 , 720 см^{-1} (максимумы, отвечающие колебаниям углеводородного скелета молекулы СНА).

По данным ИКФС на поверхности *колумбита* (танталита) в исходном (без обработки МЭМИ) состоянии закрепление реагента происходило преимущественно в виде гидроксамовых комплексов (гидроксаматов Fe(III), Ta и Nb) – пики при 1530 см^{-1} и 1600 см^{-1} , что свидетельствует о химической сорбции реагента. Закрепление реагента в молекулярной (физической) форме (пик при 1670 см^{-1}) незначительно. Электроимпульсная обработка минеральных частиц не оказывала существенного влияния на характер сорбции молекул реагента, но способствовала увеличению сорбционной активности поверхности колумбита – преобразование плеча 1670 см^{-1} на ИК-спектрах исходных образцов в полосу поглощения для частиц после обработки МЭМИ указывает на увеличение числа физически закрепившихся молекул реагента. Для *циркона* установлен хемосорбционный характер закрепления флотационного реагента (дублет $1540\text{--}1600\text{ см}^{-1}$). Предварительная обработка минералов МЭМИ вызывала снижение сорбционной активности частиц циркона, о чем свидетельствует снижение интегральной интенсивности полосы поглощения валентных колебаний групп $-\text{CH}_2-$ ($2924\text{--}2850\text{ см}^{-1}$) реагента в 1.6–2.2 раза.

В результате воздействия МЭМИ ($t_{\text{обр.}}=50\text{--}100\text{ с}$) происходило повышение гидрофобности поверхности частиц колумбита и танталита в среднем на 6–9 % вследствие удаления гидроксогрупп и хемосорбированной воды с поверхности минералов. Гидрофобность поверхности циркона снижалась на 1–6 % вследствие адсорбции гидроксильных ионов и молекул воды на его поверхности. При кратковременной ($t_{\text{обр.}} \leq 50\text{ с}$) электроимпульсной обработке флотируемость колумбита (танталита) (при концентрации СНА 500 мл/л) оставалась практически постоянной: извлечение минералов в пенный продукт флотации составило $\varepsilon = 72\%$. Повышение времени обработки минералов до $t_{\text{обр.}}=50\text{--}300\text{ с}$ приводило к повышению флотационной активности колумбита на 4–9 %, причем наибольший показатель $\varepsilon = 81\%$ был получен в результате воздействия МЭМИ $t_{\text{обр.}} = 100\text{ с}$. В указанном диапазоне значений $t_{\text{обр.}} = 50\text{--}300\text{ с}$ обработка циркона вызывала снижение флотируемости минерала в среднем на 5 % (с 62 до 57 %); максимальное снижение извлечения происходило при $t_{\text{обр.}} = 100\text{ с}$. Таким образом, экспериментально обоснован рациональный режим электромагнитной импульсной обработки минералов редких металлов $t_{\text{обр.}} @ 100\text{ с}$, при котором повыша-

лась селективность флотационного разделения колумбита и циркона – разница значений извлечения минералов в пенный продукт D_{ϵ} до и после обработки МЭМИ составила 11 и 24.5 % соответственно. В данных условиях импульсных воздействий и при увеличении концентрации СНА до 800 мг/л достигались более высокие показатели флотации минералов – извлечение колумбита и циркона в пенный продукт составило 91 и 59 % соответственно, а $D_{\epsilon} = 32$ %; причем без существенного повышения флотоактивности породообразующих минералов (полевого шпата и кварца). Установленные параметры импульсных энергетических воздействий и реагентные режимы могут быть использованы для повышения эффективности процесса флотации при обогащении комплексных ниобий-танталовых руд.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОЛОКОН ШЕРСТИ В КАЧЕСТВЕ БИОТЕМПЛАТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ СИНТЕЗЕ ДИОКСИДА ТИТАНА С ЭФФЕКТОМ САМОДОПИРОВАНИЯ

**Бутман М.Ф.¹, Овчинников Н.Л.¹, Виноградов Н.М.¹,
Гордина Н.Е.¹, Селищев Д.С.²**

¹Ивановский государственный химико-технологический университет,
г. Иваново, Россия. E-mail: butman@isuct.ru.

²Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

Диоксид титана остается в центре внимания исследователей как один из наиболее эффективных фотокаталитических материалов для решения ряда проблем в экологии, энергетике и медицине. Одно из перспективных направлений синтеза TiO_2 связано с использованием биомиметических принципов, когда ставится задача получения целевого материала со сложной иерархической структурой, свойственной темплатам биологического происхождения. Данный подход был успешно использован нами при гидротермальной пропитке волокон целлюлозы [1] и льна [2] раствором, содержащим полигидроксикомплексы титана.

Развивая данный подход, представляет интерес перейти от растительных волокон к волокнам животного происхождения, в частности, шерсти. Свойства волокон шерсти уникальны и обусловлены их чрезвычайно сложной морфологией с иерархическим многообразием нано- и микроструктур, образованных многослойной кутикулой и кортексом, а также химическим составом кератиновых белков. Содержание серы в шерсти (до 5%), в основном, обусловлено наличием цистина. Эта аминокислота со-

единяет, как правило, две соседние пептидные цепи ковалентной дисульфидной связью, которая, при ее разрыве в гидротермальных условиях, может играть важную роль не только как агент, обеспечивающий хемосорбцию, но и приводить к восстановлению Ti^{4+} до Ti^{3+} .

Цели настоящей работы: 1) получение биоморфных волокон диоксида титана гидротермальным насыщением волокон овечьей шерсти раствором, содержащим гидроксокомплексы титана; 2) изучение их фазового состава, текстуры, морфологии и дефектной структуры; 3) испытание фотокаталитических свойств волокон на примере разложения красителя Родамин Б при воздействии электромагнитного излучения УФ- и видимого диапазона.

Образцы нативной шерсти, гибридного материала шерсть- TiO_2 и кристаллических порошков TiO_2 охарактеризованы методами дифракции рентгеновского излучения, ИК-спектроскопии, термического анализа (ДСК и ТГ) с масс-спектральным анализом газовой выделенной, сканирующей электронной микроскопии, адсорбции-десорбции азота, спектроскопии диффузного отражения в УФ- и видимой областях, РФЭС.

Фотокаталитическую активность полученных образцов TiO_2 оценивали путем изучения скорости деструкции представителя группы флуоресцентных красителей – Родамина Б в водном растворе при воздействии излучения УФ- и видимого диапазонов.

Наибольшую фотоактивность продемонстрировал образец с фазовым составом анатаз (60 %) + рутил (40 %); время пропитки в автоклаве 0.5 часа при 115 °С и отжиг 1.5 часа при 600 °С. (рис. 1).

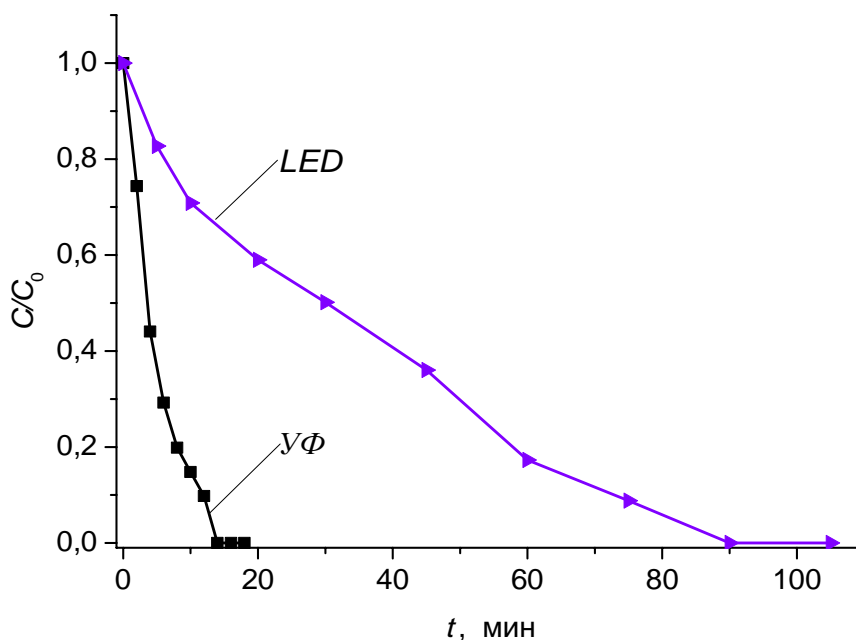
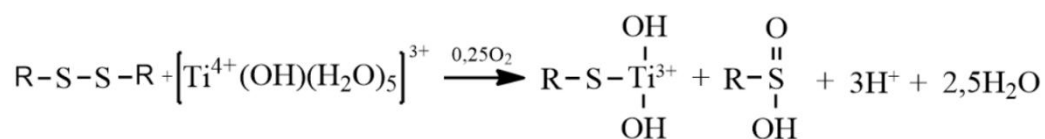


Рис. 1. Фотокаталитическая деструкция родамина Б под действием УФ- и LED-излучения видимого света

Сделано предположение, что диспропорционирование дисульфидной связи является наиболее вероятным механизмом восстановления Ti^{4+} до Ti^{3+} при пропитке шерсти гидролизованнными формами титана:



Дополнительно в докладе обсуждается экспериментальный результат, связанный с вероятным наследованием вторичной структуры полипептидной цепи кератина шерсти диоксидом титана как результат топохимической реакции и зародышеобразования в процессе кристаллизации в гидротермальных условиях.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010)

Литература

- [1] Kochkina N.E., Agafonov A.V., Vinogradov A.V., Karasev N.S., Ovchinnikov N.L., Butman M.F. // ACS Sustainable Chemistry and Engineering. 2017. V. 5. № 6. P. 5148–5155.
- [2] Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Zinenko N.V., Kochkina N.E., Sergeev D.N., Müller M. // Catalysts. 2020. V. 10. № 5. P. 541–551.

БИФУНКЦИОНАЛЬНАЯ БЛОЧНАЯ НАСАДКА ДЛЯ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ ПЛАТИНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Ванчурин В.И., Петров А.Ю., Семенихин Я.В.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, РФ,
г. Москва. E-mail: vanchourin@mail.ru.*

В промышленной химии для получения ряда важных продуктов, таких, например, как азотная и синильная кислоты, гидроксиламинсульфат, высокооктановые бензины практически исключительно используют платиновые катализаторы. Платиновые металлы и их сплавы обеспечивают высокие показатели по конверсии и селективности промышленных процессов. Крупным потребителем платиноидов является также производство автокатализаторов, в которых на долю платиноидов приходится до 60 % себестоимости катализатора. Катализаторы обезвреживают выхлопные газы, однако при этом в окружающую среду эмитируется определенное количество платиноидов что может привести к появлению в окружающей среде

неблагоприятных экологических последствий. Одной из проблем, возникающих при эксплуатации платиноидных катализаторов, является значительные потери драгметаллов. Так, несмотря на предпринимаемые меры по снижению расходного коэффициента по катализатору в современных агрегатах производства азотной кислоты безвозвратные потери драгметаллов составляют 0,088–0,012 г/т продукта при содержании в них платины 84–92 мас. %, общей массе катализаторных сеток 10,3–12,8 кг и производительности 13,0–14,8 т/ч моногидрата. В период эксплуатации прочность платиноидных сеток под воздействием температуры и реакционного газа сильно снижается, растут механические и химические потери катализатора [1]. По всем промышленным агрегатам производства азотной кислоты ежегодные потери платиноидов достигают сотен килограммов, поэтому их рекуперация и возврат в хозяйственный оборот является актуальной задачей. Для снижения потерь драгметаллов используют сорбенты для улавливания аэрозолей и паров платиноидов. В современных агрегатах для улавливания платиноидов применяют сетки из сплавов палладия. Однако при их использовании происходят потери самих уловителей платины, которые доходят до 30 % от стоимости уловленной платины. Более простым методом улавливания платиноидов является применение сорбентов, содержащих соединения щелочноземельных металлов. Из описанных в литературе сорбентов промышленное значение получили материалы, содержащие оксид кальция. Дополнительно воспрепятствовать интенсивному механическому разрушению и уносу платиноидного катализатора возможно в результате стабилизации газодинамического режима в реакционной зоне. Такой эффект достигается в результате размещения платиноидных и улавливающих сеток на подложке сотовой структуры – инертная кордиеритовая насадка или слой оксидного блочного катализатора. В результате удается увеличить конверсию аммиака в оксид азота на » 2 % и снизить потери драгметаллов на 1 т моногидрата азотной кислоты на 15–25 % по сравнению с системами, имеющими аналогичное число сеток, но без регулярной подложки [2]. Тем не менее, потери платиноидов остаются высокими, что сказывается на себестоимости азотной кислоты.

В настоящем сообщении предлагается использовать блочную бифункциональную насадку с регулярной, сотовой структурой, обладающую сорбционной способностью по отношению к аэрозолям платиноидов и позволяющую гидродинамически стабилизировать процесс окисления аммиака.

Блочный сорбент готовили по технологии кордиеритового носителя сотовой структуры [3] из формовочной массы, состоящей из кордиеритовой шихты с добавкой до 25 мас. % карбоната кальция. Для придания массе необходимых реологических свойств в состав шихты вводили до 20 мас. % петролатума в качестве временной технологической связки и 2–3 мас. % олеиновой кислоты как поверхностно-активного компонента. Термообра-

ботку заготовок осуществляли при температуре 1200 К. Готовые образцы сорбента представляют собой шестигранные призмы с размером «под ключ» 50 мм, высотой 50 мм, пронизанные продольными каналами 2x2 мм и толщиной стенок между ними 0,3–0,4 мм.

По данным термогравиметрического анализа (рис. 1), в ходе нагрева образцов кроме характерного эндотермического эффекта, соответствующему разложению петролатума, зафиксированы два эффекта с максимумами 1090 и 1170 К. Эндотермический эффект при 1090 К сопровождается убылью массы и соответствует разложению карбоната кальция с образованием оксида кальция. Экзоэффект при 1170 К отвечает взаимодействию оксидов кальция и алюминия с образованием моноалюмината кальция $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, что было подтверждено рентгеноструктурным анализом. Источником алюминийсодержащей фазы, необходимой для образования моноалюмината кальция, является сырьевой кордиерит. На дифрактограммах спеченного блочного сорбента идентифицируются также фазы кордиерита с примесями муллита, шпинели $\text{Al}_2[\text{MgO}_4]$ и оксида кальция. Измеренный общий объем пор готового сорбента составил 40–41 %, при значении механической прочности 4–5 МПа. Промышленные испытания блочного сорбента сотовой структуры были проведены в ОАО «Акрон», г. Великий Новгород в цехе производства слабой азотной кислоты. Образцы блочного сорбента в количестве трех штук были размещены в специальной корзине под пакетом платиноидных сеток в реакторе УКЛ–7. Катализаторный пакет состоял из 9 сеток сплава Pt/Pd/Rh с содержанием 90 мас. % Pt, при общей массе сеток 12971 г.

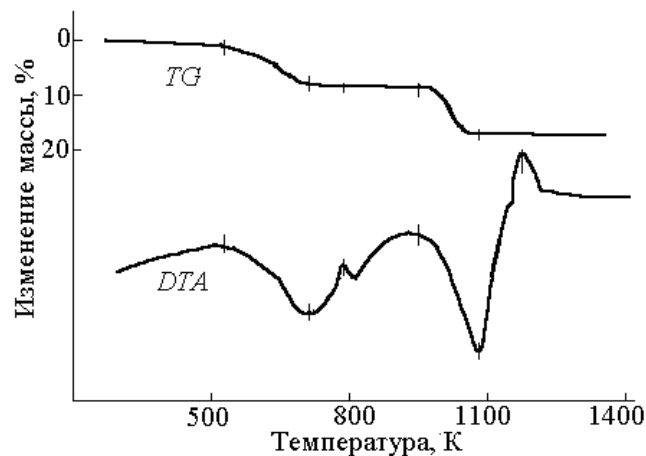


Рис. 1. Термогравиметрические кривые нагрева отформованного блочного сорбента

Потери платины при производительности агрегата 14,9 т/ч по азотной кислоте за период нормативной эксплуатации в течение 2069 ч составили 0,113 г/т кислоты. После испытаний визуальный осмотр блоков показал отсутствие каких-либо деформаций или растрескивания, а также было обнаружено присутствие темного налета, характерного для платиновой чер-

ни. По данным микрорентгеноспектрального микроанализа содержание платины в образцах составило 0,8–1,0 мас. %. Расчеты ожидаемого эффекта по захвату аэрозолей платиноидов при условии размещения блочного сорбента в виде слоя высотой 50 мм под пакетом платиноидного катализатора по всему сечению реактора УКЛ-7 диаметром около 1,7 м показывает, что степень улавливания драгметаллов за один «пробег» каталитической системы может достигнуть 14–15 %.

Литература

- [1] Brushtein E.A., Vanchurin V.I., Yashchenko A.V. Industrial monitoring of platinoid losses during the oxidation of ammonia in ukl-7 reactors// *Catalysis in Industry*. 2014. Vol. 8. No. 3. pp. 239–245.
- [2] Чернышев В.И. Оптимизация газодинамической обстановки и пакета платиноидных сеток в реакторе конверсии аммиака // *Катализ в промышленности*. 2008. №3. С. 17–26).
- [3] Vanchurin V.I., Fedotov A.V., Belyakov A.V., Petrov A.Yu. Technology of cordierite ceramics for the production of catalysts // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2019. т. 60. № 4. С. 399–404.

ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫЙ АДСОРБЕНТ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Верес К.А., Ильин А.А., Усов В.В.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, г. Иваново. E-mail: vereskami@gmail.com.

Соединения серы являются ядами для большинства катализаторов, поэтому первой стадией переработки природного газа является его каталитическая и сорбционная очистка от сернистых соединений. Большинство катализаторов и сорбентов, используемых для очистки природного газа, производится за рубежом. Кроме того, узлы сероочистки действующих сейчас агрегатов проектировались в расчете на ненормированное содержание серы в магистрали. Все ранее разработанные сорбенты характеризуются низкой механической прочностью, что является основной причиной их дезактивации. Поэтому весьма перспективным направлением является разработка катализатора-хемосорбента, который может использоваться как для одноступенчатой очистки, так и в качестве катализатора первой ступени – гидрирования сернистых соединений. В последнем случае значительно увеличится сероёмкость всего узла очистки в целом [1].

Целью данной работы является синтез катализатора-хемосорбента, который позволит объединить стадии гидрирования сероорганических соединений и поглощения сероводорода.

Образцы были получены методом механической активации в ролико-кольцевой вибро-мельнице. В ходе эксперимента варьировалось время активации и содержание оксида алюминия. Для определения физико-механических, каталитических и сорбционных характеристик применялись такие методы как рентгенофазовый анализ, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, сканирующая электронная микроскопия, газовая хроматография.

Рентгенофазовый анализ проводился на порошковом дифрактометре POWDIX 600 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Идентификация кристаллических фаз на дифрактограммах проводилась путем сравнения вычисленных межплоскостных расстояний с данными в базе ASTM. На Рис. 1. представлены рентгенограммы образцов поглотителя различного времени эксплуатации. Хорошо прослеживается процесс сульфидирования поглотителя, появляются характерные рефлексы ZnS . Анализ рентгенограмм показал, что с увеличением времени работы наблюдается уменьшение среднего размера кристаллитов ZnO (с 18 до 17 нм) и рост кристаллитов ZnS (с 12 до 15 нм).

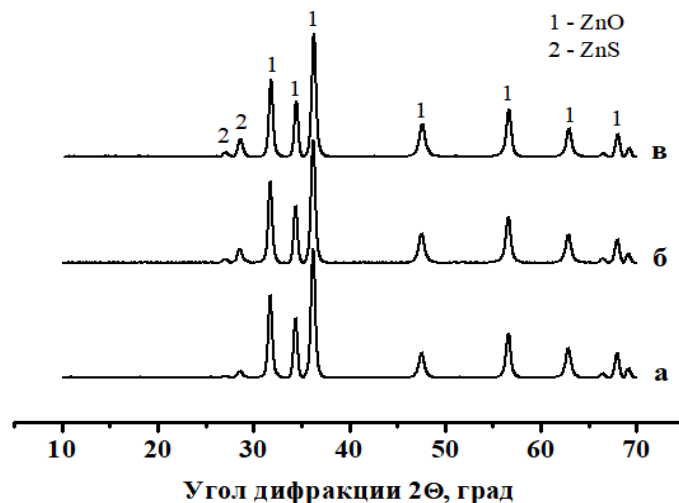


Рис. 1. Дифрактограммы осерненного ZnO , время работы:
а – 60 мин; б – 180 мин; в – 360 мин

Изучение взаимодействия адсорбента с газовой смесью проводилось на установке проточного типа ПКУ-2. Предметом исследования была зависимость выхода продуктов от времени контакта. На Рис. 2. представлена картина взаимодействия опытного образца со смесью $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ и H_2 .

Рассмотрение полученных данных показывает, что на поверхности катализатора идут сложные химические процессы; их количественная сторона в большой мере зависит от температуры, но качественная сторона – практически одинакова. Вначале в отходящей парогазовой смеси отсутствует в пределах чувствительности анализа H_2S , а содержание пропана и меркаптана не изменяется во времени. С определенного момента

(при 350 °С – 250 мин, при 400 °С – 100 мин) начинается выделение сероводорода, что говорит о начале работы катализатора. Одновременно с этим наблюдается снижение концентрации меркаптана и повышение содержания пропана [2].

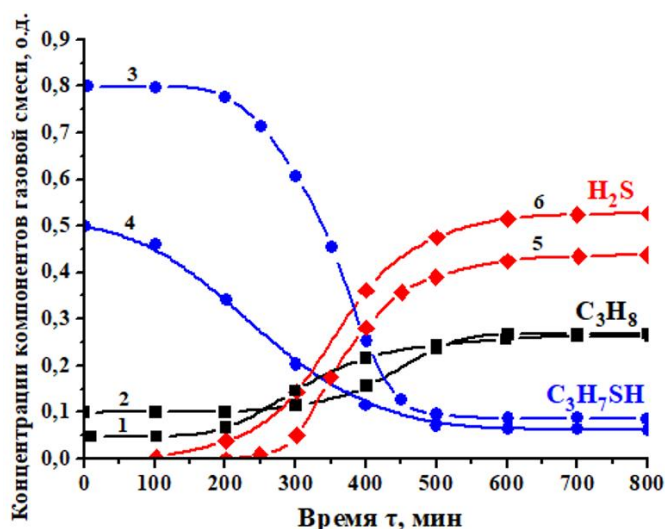
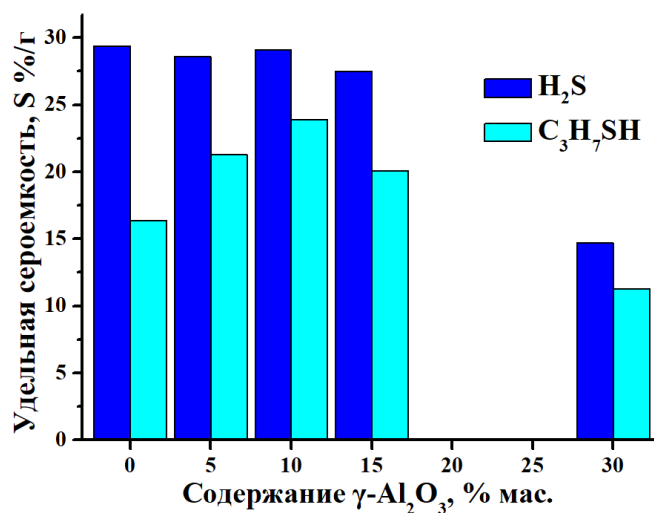


Рис. 2. Хемосорбционно-каталитическое взаимодействие ZnO со смесью C₃H₇SH и H₂; 1, 2 – пропан; 3, 4 – пропилмеркаптан; 5, 6 – сероводород; Температура в каталитическом реакторе: 1, 3, 5 – 350 °С, 2, 4, 6 – 400 °С

Сероемкость образцов определялась методом йодометрического титрования. Из полученных данных видно (Рис. 3), что происходит закономерное снижение сероемкости по сероводороду, но при увеличении концентрации оксида алюминия более 10 %. Очевидно, присутствие оксида алюминия в сорбенте имеет как положительное, так и отрицательное влияние. С одной стороны снижается количество активного компонента, а с другой – оксид алюминия предотвращает агрегирование, увеличивая тем самым активную поверхность.



В результате проведенных исследований в работе изучены хемосорбционно-каталитические свойства системы ZnO-Al₂O₃ в процессе комплексной очистки природного газа от серы. Данные, полученные при изучении взаимодействия C₃H₇SH с поверхностью ZnO, указывают на то, что последняя наиболее активно работает в первой стадии, на протяжении второй ее активность падает, а в третьей – наименьшую активность имеет осерненный хемосорбент.

Литература

- [1] Верес К.А., Ильин А.А., Усов В.В., Сейоум М.Б., Смирнов Н.Н. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023. Т. 66. № 5. С. 96–101.
- [2] Денисова К.О., Ильин А.А., Верес К.А., Ильин А.П. Журнал прикладной химии. 2022. Т. 95. № 1. С. 114–118.

ПОЛУЧЕНИЕ ФОТОАКТИВНЫХ КОМПОЗИТОВ TiO₂/ЦЕОЛИТ LTA ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ПРОПИТКОЙ РАСТВОРОМ ПОЛИГИДРОКСО- КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА

Виноградов Н.М., Овчинников Н.Л., Гордина Н.Е., Бутман М.Ф.

Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия.

E-mail: butman@isuct.ru.

Для иммобилизации TiO₂ на твердый носитель были разработаны разнообразные методы, среди которых наиболее популярным и действенным является золь-гель метод, позволяющий получать нанесенный фотокатализатор в виде диспергированных наночастиц (до 50 нм) с преобладанием в кристаллитах фазы анатаза. В качестве альтернативы нами была предложена методика, подразумевающая использование истинных растворов с высокой концентрацией полигидрохсокомплексов титана с гидролизным отношением Ti⁴⁺/ОН⁻, близким к границе состояний раствор-золь, и позволяющая получать высокоэффективные фотокатализаторы на основе TiO₂ как пропиткой пористых биотемплатов [1, 2], так и интеркаляцией слоистых алюмосиликатов с получением TiO₂-пилларной структуры [3].

Целью данной работы является получение композитов TiO₂/цеолит LTA с различным количественным соотношением фотоактивного материала, наносимого по растворной технологии, и носителя, и исследование их текстурных, сорбционных и фотокаталитических свойств с использованием в качестве модельного вещества органического красителя Родамин Б (RhB).

Обычно к преимуществам цеолитов относят химическую и термическую стабильность, гидрофобность/органophilность, обеспечивающую высокое сродство к углеводородам и ингибирование адсорбции молекул воды (что важно при решении экологических проблем), а также широкий диапазон значений площади поверхности, что является одним из важнейших оснований для их использования в качестве носителей катализаторов. При этом после нанесения оксида титана на цеолит на микроскопическом уровне наблюдаются покрытия фрактального вида, образуются связи Ti-O-Si, изменяется удельная площадь поверхности гибридного материала по сравнению с исходным цеолитом в зависимости от его типа как в сторону уменьшения, так и увеличения, а высокая адсорбционная способность при удалении ароматических соединений сохраняется в течение длительного времени. Происходит благоприятствующий фотодеструкции органических молекул перенос радикалов OH^\bullet с поверхности TiO_2 на активные центры цеолита. Кроме того, пористая поверхность цеолита предотвращает процессы агломерации частиц оксида титана. Электрон-дырочные пары, образующиеся во время фотовозбуждения TiO_2 , могут эффективно разделяться в сильном электрическом поле, существующем в цеолитовом каркасе, происходит замедление скорости рекомбинации электрон-дырочных пар и, соответственно, повышается фотокаталитический эффект.

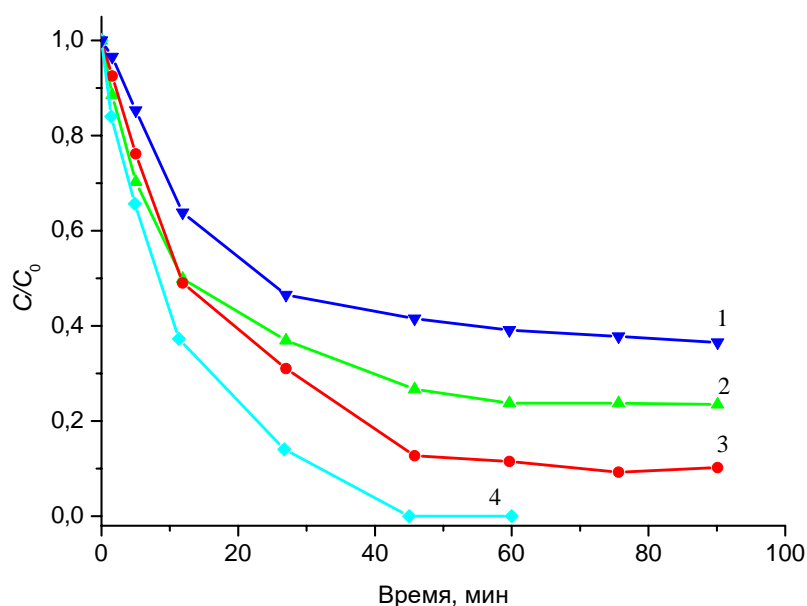


Рис. 1. Фотокаталитическая деструкция RhB:
1 – 50% TiO_2/LTA , 2 – 70% TiO_2/LTA , 3 – 80% TiO_2/LTA ($C_{\text{RhB}} = 10$ мг/л),
4 – 80% TiO_2/LTA ($C_{\text{RhB}} = 5$ мг/л)

В данной работе впервые получены композиты оксида титана и цеолита LTA, содержащие в своем составе 50, 70 и 80 % TiO_2 . Материалы охарактеризованы методами РФА, ИК-спектроскопии, СЭМ, энергодисперсионного микроанализа, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

Морфология поверхности, текстурные, адсорбционные и фотокаталитические свойства полученных композитов, а также фазовый состав TiO_2 в значительной степени зависят от степени покрытия поверхности цеолита. Для композитов 80% TiO_2 /LTA наблюдалась близкая к 100 % степень покрытия и именно для этого состава с размером TiO_2 кристаллитов около 11 нм и соотношением фаз анатаз/рутил около 0.54 установлена наиболее высокая фотокаталитическая активность (рис. 1).

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010).

Литература

- [1] Kochkina N.E., Agafonov A.V., Vinogradov A.V., Karasev N.S., Ovchinnikov N.L., Butman M.F. // ACS Sustainable Chemistry and Engineering. 2017. V. 5. № 6. P. 5148–5155.
- [2] Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Zinenko N.V., Kochkina N.E., Sergeev D.N., Müller M. // Catalysts. 2020. V. 10. № 5. P. 541–551.
- [3] Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Nikita S. Karasev N.S., Kochkina N.E., Agafonov A.V., Vinogradov A.V. // Beilstein J. Nanotechnol. 2018. V. 9. P. 364–378.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКОГО И МОЛЕКУЛЯРНО-МЕХАНИЧЕСКОГО МЕТОДОВ ДЛЯ ПОДТВЕРЖДЕНИЯ ГЕОМЕТРИИ МЕТАЛЛОС-ДЕРЖАЩЕГО ФРАГМЕНТА, КЛАСТЕРИЗИРОВАННОГО НА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОЙ МАТРИЦЕ

Витковская Р.Ф., Румынская И.Г., Шагров С.Д.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», Российская Федерация, г. Санкт-Петербург. E-mail: vitkowskaya.r@yandex.ru.

Каталитические системы, содержащие атомы переходных металлов находят широкое применение в промышленности, что связано с их эффективностью, простотой и доступностью исходных реагентов.

В гетерогенном катализе существуют разнообразные методы нанесения и закрепления металлов на материалах подложки. Наиболее простым методом считается использование металлических сеток или напыление на инертный носитель, так же применяются порошковые мелкодисперсные системы.

Их общий недостаток связан с увеличением расхода металла. Атомарные металлические кластеры более подвержены деградации под действием каталитических ядов, а их регенерация вносит дополнительные затраты на восстановление поверхности.

В связи с этим перспективными материалами подложки могут выступать полимерные матрицы на основе сополимеров акрилонитрила (АН) и метилакрилата (МА). Материалы на их основе доступны, применяются в качестве электроизоляционных слоёв [1], термо защиты [2], основы для получения углеродных волокон [3] и ионообменных смол [4].

В качестве каталитической компоненты могут выступать ионы переходных металлов, в частности железа. Закрепление ионов металлов на полимерной сетке возможно за счёт химической модификации поверхности.

Ранее проведенные исследования [5] показали, что катализатор, созданный на основе промышленного текстильного материала в виде сетки из сополимера акрилонитрила (АН) и 5 % метилакрилата (МА) может быть применён в очистке промышленных стоков. Каталитическую активность обеспечивают железосодержащие центры, расположенные по поверхности волокон материала.

Для изучения морфологии модифицированного полиакрилонитрила (ПАН) были получены плёнки, по технологии аналогичной получению каталитических центров на сетке [6]. Максимальное количество центров, содержащих ионы железа Fe^{+3} было обнаружено на поверхности полимерного носителя, содержащего в качестве сомомера от 2 до 5 % МА звеньев [7].

Определение функциональных групп, способных координировать железо [4], показало, что этими группами являются амино-, имино-, карбоксильные, карбонильные, амидные группы, а также короткие гетероциклические структуры – N-оксиды. Подтверждено, что именно присоединение железа к последним приводит к образованию каталитически активных фрагментов на полимерной цепи. Согласно данным EXAFS, один атом железа окружен двумя атомами кислорода и тремя атомами азота, которые входят в состав функциональных групп, образующихся в результате полимераналогичных превращений в ходе модификации полимерной матрицы гидразин гидратом, гидросиламином и щелочью, на расстоянии 2 Å [7].

Средний диаметр кластерных образований находится в диапазоне 50–60 нм [8]. Однако из элементного состава кластера известно, что на один кластер приходится менее 2 атомных процентов железа или 17.3 атомов на одно образование. При этом вне образований не наблюдается наличия каталитически активного железа. Это косвенно свидетельствует о наличии координационных структур в кластере.

Определение формы и геометрических параметров предполагаемой координационной сферы железа проводилось по методу молекулярного моделирования.

При использовании программного пакета HyperChem была проведена оптимизация моделей, содержащих в качестве атома комплексообразователя ион Fe^{+3} и комбинации различных групп, определённых в качестве потенциальных лигандов. Предоптимизация модели произведена по методу ВЮ+(Charm). Расчёту подлежали заданные произвольной длины связи между атомами, значения величин углов связей и торсионных углов, а также атомные эффекты электростатического взаимодействия. Масштабные коэффициенты для электростатического и Ван дер Ваальсовых взаимодействий заданы единичным корректирующим параметром.

Затем проводился расчёт полуэмпирическим методом PM3. Полуэмпирический метод PM3 параметризован под расчёты систем, в структуре соединений d-элементов. В результате отобраны структуры с минимальной рассчитанной энергией. Рассмотрены возможности для существования различных геометрических форм образующегося комплексного соединения.

Результаты расчёта представлены в таблице 1, где отражены основные геометрические и энергетические параметры моделей.

Таблица 1. Результаты оптимизации PM3 методом

Группа лигандов	№ атомов	Тип связи	Длина эксперимент, Å	Длина расчётная, Å	Фактическая разница Δ	Энергия, кКал/моль	Величина валентного угла относительно Fe, град
3 NH ₂	18-20	O-Fe	1.994	1.92261	0.07139	2869.48	97.70
	19-20	O-Fe	1.994	1.9064	0.0876		89.30
	20-21	H ₂ N-Fe	1.994	1.84661	0.14739		93.10
	20-22	H ₂ N-Fe	1.994	1.80141	0.19259		90.10
	20-23	H ₂ N-Fe	1.994	1.88492	0.10908		105.20
3 NH	18-20	O-Fe	1.994	2.11028	0.11628	2236.63	87.30
	19-20	O-Fe	1.994	2.00032	0.00632		93.50
	20-21	H ₂ N-Fe	1.994	2.61303	0.61903		82.60
	20-22	H ₂ N-Fe	1.994	1.88982	0.10418		71.70
	20-23	H ₂ N-Fe	1.994	1.90386	0.09014		89.20
2NH ₂ *NH C1 symetry	18-20	O-Fe	1.994	2.168149	0.174149	2766.63	79.44
	19-20	O-Fe	1.994	2.08788	0.09388		85.09
	20-21	H ₂ N-Fe	1.994	2.377222	0.383222		75.17
	20-22	H ₂ N-Fe	1.994	2.071557	0.077557		65.25
	20-23	H ₂ N-Fe	1.994	2.004815	0.010815		81.17
2NH ₂ *NH C2 symetry	18-20	O-Fe	1.994	1.7978	0.1962	2565.31	87.39
	19-20	O-Fe	1.994	1.80104	0.19296		93.59
	20-21	H ₂ N-Fe	1.994	1.88395	0.11005		82.68
	20-22	H ₂ N-Fe	1.994	1.88982	0.10418		71.77
	20-23	H ₂ N-Fe	1.994	1.88492	0.10908		89.29
3 NH ₂	18-20	O-Fe	1.994	1.7978	0.1962	2146.68	94.40
	19-20	O-Fe	1.994	1.80104	0.19296		90.01
	20-21	H ₂ N-Fe	1.994	1.88395	0.11005		100.30
	20-22	H ₂ N-Fe	1.994	1.88982	0.10418		98.70
	20-23	H ₂ N-Fe	1.994	1.88492	0.10908		83.50

В модели, где в качестве лиганда выступает аминогруппа было получено энергетическое распределение электронных орбиталей. Полученная картина соответствует литературным данным о расщеплении атомной орбитали в комплексах такого типа. Орбитали с энергией 11,76 и 9,324 эВ принадлежат семейству t_g вырождения, величина разрыва, характеризующая энергетическую щель, составила 5,273 эВ, что соответствует высокоспиновому характеру комплекса октаэдрического строения.

Литература

- [1] Драко М.А., Барайшук С.М., Павлович И.А. // Известия высших учебных заведений. 2021. Т. 23. № 1. С. 80–92.
- [2] Елисеев В.Н., Товстоног А.В., // Вестник Московского государственного технического университета им. Н. Э. Баумана. Серия «Машиностроение». 2005. № 2, С. 31–57.
- [3] Елаков А.Б., Турусов Р.А., Богачев Е.А., Сергеев А.Ю. // Глобальная энергия. 2018. Т. 24. № 2. С. 149–160.
- [4] Эшкурбонов Ф.Б., Джалилов А.Т., // Universum: Химические и биология. 2014. № 3, С. 1.
- [5] Витковская Р. Ф., Румынская И. Г. и др. // Дизайн. Материалы. Технология. 2012. Т. 25 № 5. С. 90–92.
- [6] Витковская Р. Ф., Румынская И. Г., Смирнов А. Ю. // Химические волокна. 2008. № 3. С. 26–29.
- [7] Витковская Р. Ф., Румынская И. Г., Сапрыкина Н. Н. и др. // Химические. волокна. 2013. № 5. С. 30–34.
- [8] Витковская Р. Ф., Румынская И. Г. и др. // Химические. волокна. 2020. № 4. С. 50–53.

ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫЕ ТИТАНАТЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Волик Н.И.¹, Крючкова Т.А.¹, Силуков О.И.²

¹Российский Университет Дружбы Народов им. Патриса Лумумбы, Россия, г. Москва. E-mail: itsnadezhdavolik@gmail.com.

²Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия.

Выбросы парниковых газов, которые в основном состоят из углекислого газа и метана, становятся важнейшей проблемой во всем мире. В последние годы большой интерес проявлялся к разработке технологий улавливания, хранения и преобразования парниковых газов. Среди них наибо-

лее перспективным методом считается сухой риформинг метана (УКМ) с использованием как CH_4 , так и CO_2 в качестве исходного сырья, который в первую очередь определяется катализатором, который должен быть активным, селективным, стабильным и экономичным. В связи с вышесказанным основной тенденцией является разработка высокоэффективных каталитических систем на основе новых термостабильных материалов – сложных оксидов со структурой перовскита [1].

В настоящей работе рассмотрена каталитическая активность сложных оксидов со структурой перовскита $\text{K}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Nd}$) в реакции получения синтеза-газа углекислотной конверсией метана. Сложные оксиды были получены твердофазным синтезом и охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа.

Каталитические свойства образцов были изучены в реакции углекислотной конверсии метана в проточной установке при атмосферном давлении в интервале температур 773–1223 К, объемной скорости реакционной смеси 0.9–1.0 л/ч и соотношении реагентов $\text{CO}_2:\text{CH}_4 = 1:1$.

Рентгенофазовый анализ показал, что все образцы однофазны, имеют структуру перовскита с тетрагональной кристаллической решеткой. Проведение реакции УКМ показало, что конверсии метана и диоксида углерода варьировались в пределах 10–20 % и практически не зависели от порядкового номера лантаноида в структуре. Селективность по водороду достигала 30 % (образец $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$), а количество образованного монооксида углерода превышало водород 1,5–2 раза для всей серии титанатов. Данный факт, а также наличие воды в продуктах реакции, подтверждает наличие совместно с УКМ побочного процесса – реакции обратной паровой конверсии CO , интенсивность протекания которой снижалась в ряду: $\text{Nd} > \text{Gd} > \text{La}$.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации (№ СП-686.2021.1).

Литература

- [1] Puneet Kumar Chaudhary, Goutam Deo, Process and catalyst improvements for the dry reforming of methane. // Chemical Engineering Science. 2023. Volume 276.

СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРТОФЕРРИТА МАРГАНЦА

Волков А.С.¹, Васильева П.Д.¹, Худякова Е.С.¹, Томина Е.В.^{1,2}

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Россия, г. Воронеж. E-mail: volkov20082000@mail.ru.

²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», Россия, г. Воронеж.

Немаловажным аспектом материаловедения является создание новых материалов на основе наноразмерных структур. Благодаря малым размерам частицы наноматериалов обладают высокой величиной поверхности раздела, поэтому они проявляют высокую физико-химическую активность. Целью работы являлся синтез ортоферрита марганца $MnFeO_3$ для его последующего применения в создании нанокompозитов с высокой каталитической способностью. Нанопорошки можно синтезировать различными методами, например, гидротермальным, золь-гель методом, твердофазной реакции.

В работе был выбран глицин-нитратный метод синтеза $MnFeO_3$. В качестве исходных веществ использовались нитрат марганца $Mn(NO_3)_2$ и нитрат железа $Fe(NO_3)_2$ в стехиометрическом соотношении 1:2, навески растворяли в 40 мл дистиллированной воды и при непрерывном перемешивании нагревали до 50 градусов, после чего добавляли глицерин и перемешивали до полного сгорания. После этого образец отжигали в муфельной печи в течение 1 часа при температуре 600 градусов.

Фазовый состав исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Empyrean, тип анода – Cu ($\lambda = 0.154060$ нм). Съёмку проводили в интервале углов $2\theta = 10-80^\circ$ с шагом 0.0200.

Согласно данным РФА порошок $MnFeO_3$, полученный глицин-нитратным методом при отжиге в течении 1 часа (рис. 1), содержит преимущественно фазу $MnFeO_3$.

Далее было проведено исследование каталитических свойств порошка $MnFeO_3$ в реакции окислительной деструкции красителя метиленового синего при дневном освещении, в качестве окислителя использовался пероксид водорода концентрацией 30 %. На рис. 2 приведена зависимость концентрации метиленового синего от времени окисления в присутствии ортоферрита марганца.

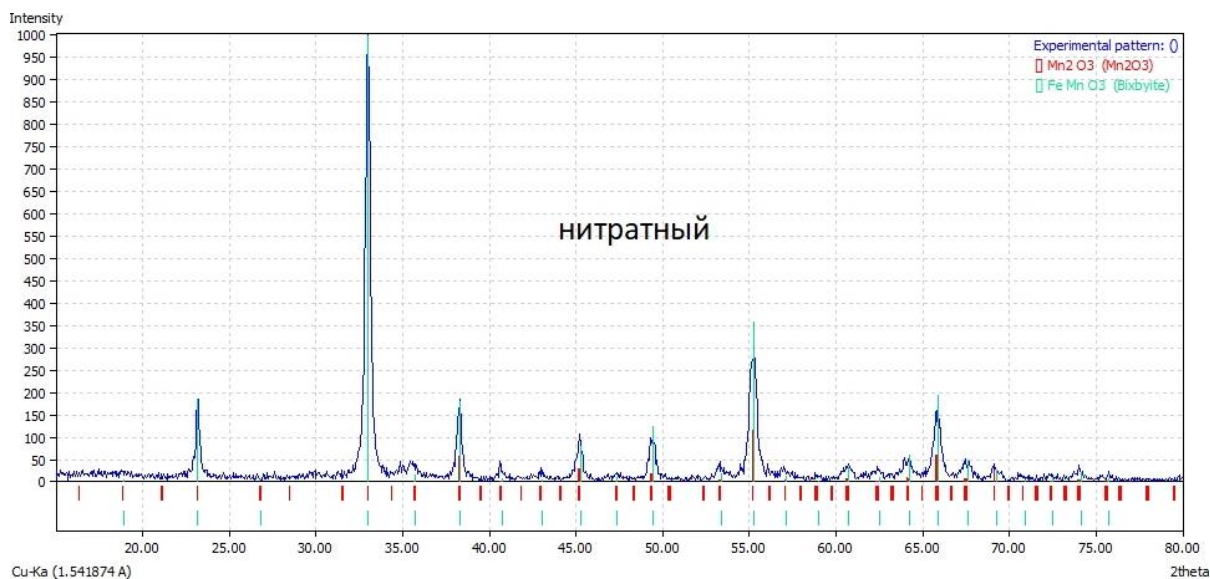


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма образца MnFeO_3

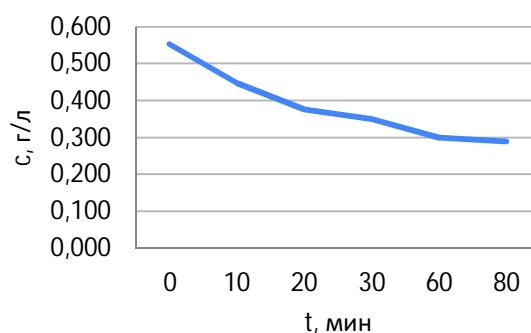


Рис. 2. Зависимость концентрации метиленового синего от времени окисления в присутствии MnFeO_3

Как видно из полученных данных, наноразмерный феррит марганца обладает определенной каталитической активностью в исследуемой фентоноподобной реакции, поэтому стоит рассмотреть возможность синтеза нанокompозита с участием ортоферрита марганца и оценить его каталитические свойства.

Литература

- [1] Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С. П. Губин, Ю. А. Кокшаров, Г. Б. Хомутов, Г. Ю. Юрков // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 6. – С. 539–574.
- [2] Single-step solution combustion synthesis of magnetically soft NiFe_2O_4 nanopowders with controllable parameters / K. D. Martinson, I. A. Cherepkova, I. B. Pantelev, V. I. Popkova // St. Petersburg : Saint Petersburg State Institute of Technology. – 2019. – Vol. 28, № 4. – P. 266–270.
- [3] Физико-химические характеристики нанокompозитного сорбента нонтронит / CoFe_2O_4 / Н. А. Ходосова [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2021. – Т. 21, № 4. – С. 520–529.

ПЕРСПЕКТИВА ПРИМЕНЕНИЯ МЕТАЛЛО-ПАРОВОГО СИНТЕЗА В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО

Воронова А.А.^{1,2}, Либерман Е.Ю.¹, Васильков А.Ю.², Конькова Т.В.¹

¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, г. Москва. E-mail: voronova.anastasiia.a@mail.ru.

²ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук», Россия, г. Москва. E-mail: alexandervasilkov@yandex.ru.

Главной экологической проблемой нынешнего столетия является очистка воздуха от выхлопных газов, особенно остро в решении данной проблемы нуждаются города с большим количеством предприятий. Транспорт и промышленные комплексы – два основных источника загрязнения окружающей среды. Наибольшую опасность для человека представляет отравляющее действие угарного газа из-за его способности вступать в реакцию с гемоглобином крови, что приводит к кислородному голоданию и дальнейшему нарушению работы всех систем организма. Для очистки применяют окисление до CO_2 в присутствии катализаторов, как правило, содержащих платиновые металлы. Перспективным является разработка катализаторов на основе диоксида церия. Каталитическая система Ag/CeO_2 представляет интерес в этой области, проявляющая активность в реакциях окисления CO , дожигания сажи, деструкции озона и других, в связи с чем разработка таких систем является актуальной задачей.

Высокодисперсный диоксид церия – являлся носителем в данных каталитических системах, его синтезировали методом направленного осаждения из водного раствора нитрата церия (III) с использованием осадителей – гидроксида и карбоната аммония, щавелевой кислоты. Полученные осадки тщательно отмывали, сушили при температуре 80°C и прокаливали при температуре 500°C в течение 2 часов.

Нанесение активного компонента проводили двумя различными методами: классической пропиткой и методом металло-парового синтеза (МПС).

Нитрат серебра выступал предшественником. Содержание серебра в полученных катализаторах составляло: 0,5; 1; 3 и 5 мас. %. Каталитическую активность измеряли в потоке модельной газовой смеси: CO (1 об.%) + O_2 (8 об.%) + N_2 (баланс) проточным методом с применением газового хроматографа Chrom-5.

Исследование активности катализаторов Ag/CeO_2 показало концентрационную зависимость содержания серебра и активности катализатора. Изучение влияния температуры восстановительной обработки в потоке газовой смеси H_2 (10 % об.) + Ar (90 % об.), композиции 5% Ag/CeO_2 носитель которой получен гидроксидным методом, показало, что 100°C являет-

ся оптимальной температурой восстановления, при которой образец показывает наивысшую каталитическую активность. С увеличением температуры восстановительной обработки наблюдается снижение каталитической активности образцов, что, вероятно, обусловлено укрупнением частиц серебра.

Метод МПС заключался в получении наночастиц серебра и их последующем нанесении на носители. В типовом эксперименте испаряли 0.2–0.4 г серебра и 120–140 мл изопропанола. Совместную конденсацию паров металла и органического лиганда проводили в статическом кварцевом пятилитровом реакторе. Пары металлов генерировали в вакууме 10^{-2} Па путем резистивного нагрева молибденовой лодочки для испарения Ag. Затем проводили совместную конденсацию паров металла с ацетоном на охлаждаемых жидким азотом стенках реактора. Продолжительность синтеза 40–60 мин. После его окончания охлаждение снимали, а матрицу соконденсата нагревали до комнатной температуры. Органозоль металлов *in situ* сифонировали из реактора в вакуумированную колбу с носителем, из которой далее отгоняли ацетон, а полученные черни металлов исследовали.

В качестве носителя наночастиц серебра рассмотрены образцы диоксида церия различной морфологии. Так, частицы материала CeO_2 , полученные гидроксидным методом, обладают сферической формой, средний размер частиц, по данным СЭМ, составляет 3 мкм. В то время как применение в качестве осадителей карбоната аммония и щавелевой кислоты приводит к формированию пластинчатых частиц, средний размер которых составляет, по данным СЭМ, – 6 мкм. Согласно данным проведенного элементного анализа, содержание серебра составляет 0,5 мас. %. Исследования, проведенные методом низкотемпературной адсорбции азота, показали, что синтезированные образцы обладают мезопористой структурой. Величина удельной поверхности для образца 0,5 % Ag/ CeO_2 , синтезированного гидроксидным методом, составляет $43,1 \text{ м}^2/\text{г}$, суммарный объем пор – $0,08 \text{ см}^3/\text{г}$. В то время как поверхность образцов, полученных с применением в качестве осадителя карбоната аммония и щавелевой кислоты, несколько выше и составляет 54 и 56 $\text{м}^2/\text{г}$ соответственно. Таким образом, синтезированные композиции являются мезопористыми структурами. Наибольшую активность в реакции окисления CO проявляют образцы, носители которых получены карбонатным и оксалатным методами, что, по видимому, является результатом применения носителя, обладающего развитой пористой структурой, способствующей диспергированию частиц серебра по поверхности носителя. Микрофотографии СЭМ данных образцов представлены на рисунках 1 и 2.

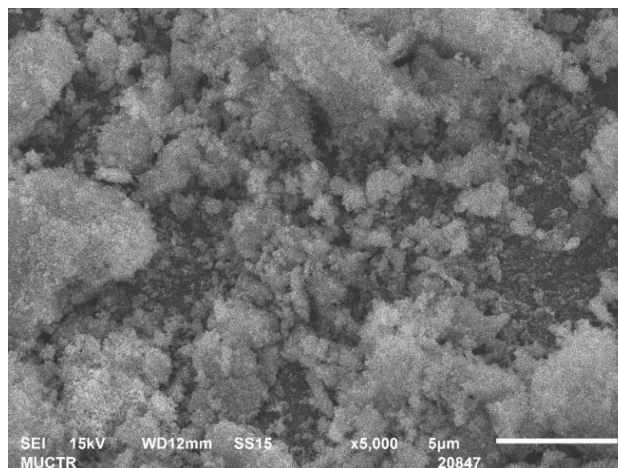


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ образца Ag-iPrOH/CeO₂ карб, полученного методом МПС

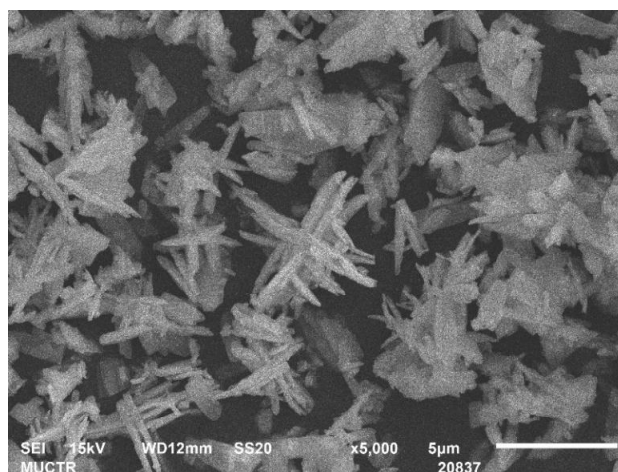


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ образца Ag-iPrOH/CeO₂ окс, полученного методом МПС

Сравнительный анализ двух каталитических систем: 0,5% Ag/CeO₂ (гидроксидный метод), полученных методом традиционной пропитки без использования восстановительной обработки и с применением МПС, выявил преимущества использования второго. При нанесении активного компонента методом МПС происходит формирование более активного каталитического слоя, а в образце 0,5% Ag/CeO₂, полученного без применения восстановительной обработки, частицы серебра на поверхности «декорированными» диоксидом церия, что приводит к снижению активности.

Таким образом, проведенные исследования показали перспективность применения метода МПС для синтеза катализаторов Ag/CeO₂, а также проведение восстановительной обработки при нанесении серебра методом пропитки.

ДИСПЕРСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГИДРОПРЕВРАЩЕНИИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ БИОНЕФТИ

Вутолкина А.В., Байгильдин И.Г.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Россия, г. Москва. E-mail: annavutolkina@mail.ru.

Ввиду увеличения нагрузки на ископаемые энергоносители, обусловленного общемировым ростом энергопотребления, возникает необходимость диверсификации сырьевой базы при производстве компонентов товарных топлив и сырья для нефтехимии. Альтернативой природным ресурсам может служить лигноцеллюлозная биомасса – возобновляемое сырье органического происхождения.

Схема переработки такого сырья, как правило, предполагает предварительную термическую или термокаталитическую обработку, гидролиз или каталитическое окисление с целью ожигения и деполимеризации до олиго- или мономерных структур с последующим облагораживанием полученного жидкого продукта (бионефть) для удаления кислородсодержащих соединений.

В большинстве случаев, ввиду наличия влаги в сырье и возможной дегидратации при пиролизе бионефть содержит воду, массовая доля которой может достигать 15–30 %. Наличие воды накладывает ограничения на облагораживание бионефти традиционными методами, например, путем гидроочистки, поскольку при высоких температурах образующийся водяной пар приводит к разрушению структуры носителя, перестройке активного компонента и необратимой дезактивации катализатора.

Перспективными представляются методы, позволяющие вовлекать воду в процесс и использовать ее в качестве источника водорода. Так, например, вода может взаимодействовать с монооксидом углерода с образованием углекислого газа и водорода (реакция водяного газа) с последующим его вовлечением в гидропревращение кислородсодержащих соединений бионефти. Следует отметить, что катализаторами совмещенного процесса удаления воды-гидрооблагораживания могут быть системы на основе переходных металлов, на активных центрах которых одновременно протекают реакции водяного газа и переноса водорода. Перспективными являются дисперсные системы без носителя ввиду высокой концентрации активных центров суспендированного катализатора, возможности их *in situ* формирования, а также отсутствия алюмооксидного носителя, который разрушается в присутствии водяного пара [1].

В рамках данной работы проведено систематическое исследование свойств сульфидных катализаторов без носителя, сформированных *in situ*, в гидродеоксигенации модельного сырья, содержащего химические структурные элементы компонентов бионефти лигноцеллюлозного происхождения. Изучены закономерности преобразования кислородсодержащих соединений, в частности фенола и гваякола, в зависимости от состава катализатора, источника водорода, содержания серы, воды, давления монооксида углерода, определяющих соотношение СО/вода, и температуры.

Установлено, что среди Мо-содержащих катализаторов наибольшую активность проявляют Ni-Mo системы. Независимо от соотношения металл/промотор конверсия гваякола составляла > 90 % при 360 °С за 6 ч. Для наиболее активной каталитической композиции (Ni:Мо = 1:3) изучены закономерности превращения кислородсодержащих соединений в условиях реакции водяного газа. Установлено, что оптимальное содержание серы, при котором достигается практически количественная конверсия гваякола и высокая селективность по циклогексену, составляет 1,2–1,5 мас. %.

Проведена оценка влияния содержания воды и давления СО. Установлено, что 30–40 мас. % воды при давлении СО 5 МПа является оптимальным для гидропревращения гваякола в условиях реакции водяного газа. В случае фенола, для его эффективного превращения содержание воды должно составлять 20–30 мас. % при давлении СО 3–4 МПа.

Установлены закономерности превращения модельных соединений в условиях реакции водяного газа в зависимости от температуры и времени. На основании данных о распределении продуктов и влиянии условий на превращение гваякола в условиях реакции водяного газа предложен маршрут протекания реакции и выдвинуто предположение о влиянии воды на образование циклогексена, циклогексана и продуктов алкилирования фенола циклогексеном.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-10140, <https://rscf.ru/project/21-79-10140/>.)

Литература

- [1] Vutolkina A.V., Baigildin I.G., Glotov A.P., Pimerzin Al A., Akopyan A.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. // Applied Catalysis B: Environmental. 2022. V. 312. № 121403.

ТЕРМОДИНАМИКА СОРБЦИИ ИОНОВ Cu(II) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГИДРОГЕЛЕВЫМ КОМ- ПОЗИТОМ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА

Габрин В.А., Никифорова Т.Е.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия,
г. Иваново. E-mail: gabrinvictoria@gmail.com.*

Критичность проблемы распространения тяжелых металлов с водными потоками обуславливает необходимость разработки эффективных технологических мероприятий по снижению их концентрации. Адсорбция и адсорбционные методы являются наилучшими для очистки воды от широкого спектра загрязнителей, включая тяжелые металлы. Биосорбция, как активно развивающийся вид сорбционной очистки, имеет перспективы стать широкоиспользуемым на промышленном уровне методом очистки водных сред различного происхождения от ионов d-металлов и их солей [1]. Большим пробелом в изучении биосорбции и биосорбентов является отсутствие однозначных установленных, конкретизированных и обобщенных сведений о влиянии физико-химических и термодинамических свойств среды на процесс сорбции металлов из водных растворов электролитов биополимерами различного происхождения. Недостаточное количество данных об адсорбционной способности металлов в присутствии биополимерных сорбентов, находящихся как в первородном виде, так и в модифицированных формах может длительное время ограничивать применение биосорбции и разрабатываемых биосорбентов на практике, поскольку полнота понимания механизмов сорбции является ключевым фактором в подборе эксплуатационных условий биосорбентов в многоуровневых системах водоочистки.

Цель работы – изучение сорбционных и термодинамических параметров процесса извлечения ионов Cu(II) из водных растворов электролитов различной концентрации гидрогелевым композитом на основе биополимера хитозана и коллоидного диоксида кремния.

В данной работе объектом исследования являлся гидрогелевый сорбент на основе хитозана (CS) и дисперсного диоксида кремния (SiO_2). Способ получения сорбента подробно описан в работе [2]. Сорбцию ионов Cu(II) , из водных растворов различной концентрации осуществляли в интервале температур 298 – 333 К и согласно методике, использованной ранее [3]. Изменение концентрации ионов в растворах до и после сорбции фиксировали с помощью атомно-абсорбционного спектрометра 210 VGP.

На рисунке 1 представлены: поверхность гидрогелевого сорбента на основе хитозана, ИК-спектр и рентгенограмма сорбента CS/ SiO_2 .

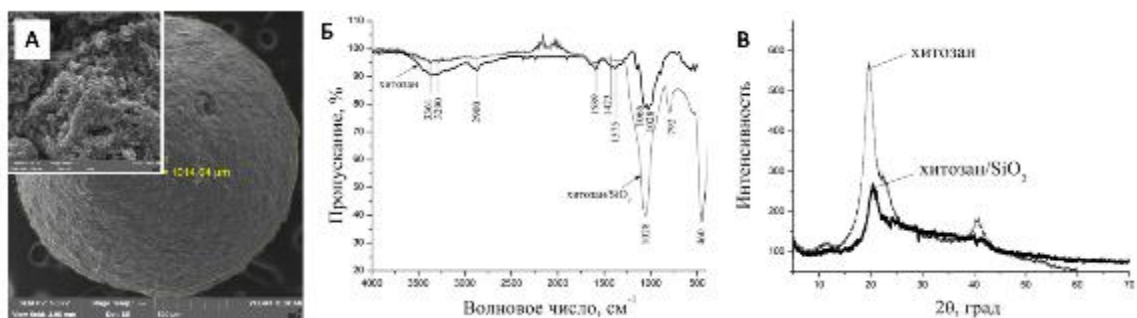


Рис. 1. Поверхность сорбента CS/SiO₂ (А), ИК-спектр (Б) и рентенограмма (В) композита

Расчет сорбционных характеристик проводили в линейных координатах моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, ТОЗМ при $n = 2$ и Темкина с использованием экспериментальных изотерм адсорбции. Также были получены значения изменения энергии Гиббса и максимальной степени заполнения поверхности сорбента [4].

Экспериментальные изотермы сорбции ионов меди(II), соотнесенные с теоретически рассчитанными, представлены на рисунке 2.

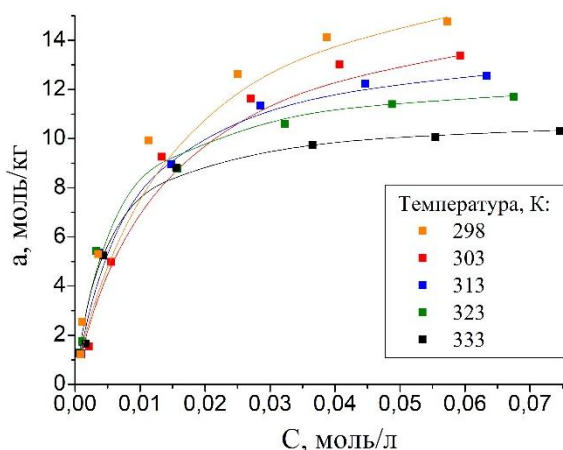


Рис. 2. Сопоставление экспериментальных (точки) и теоретически рассчитанных (линии) изотерм сорбции ионов меди на гидрогелевом хитозансодержащем сорбенте. рН = 5, T = 298 К, модуль раствор/сорбент = 200

В работе были получены экспериментальные и рассчитаны теоретические изотермы сорбции ионов Cu(II) из водных растворов электролитов различной концентрации при температурах 298, 303, 313, 323 и 333 К на гидрогелевом сорбенте состава «хитозан-диоксид кремния». Рассчитаны основные сорбционные константы процесса и величины адсорбции. При увеличении температуры вид изотерм стремится к классической «Ленгмюровской», что также видно из роста адсорбционного коэффициента и степени заполнения поверхности. Взаимодействие сорбата с сорбентом, исходя из характеристической энергии сорбции, преимущественно донорно-акцепторное. Установлено, что сорбция ионов меди гидрогелевым сорбен-

том на основе хитозана является экзотермической. Получено распределение изостерических теплот сорбции от изменения величины сорбции. Показано, что полученный сорбент обладает энергетически неоднородной поверхностью близкой к линейному типу, что коррелирует с применимостью модели Темкина для описания термодинамических параметров процесса.

Полученный сорбент на основе хитозана является перспективным сорбционным материалом для извлечения d-металлов из сточных вод различного происхождения, например, переработки углеводов и гальваники, и может быть использован для глубокой доочистки указанных отходов.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010).

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Литература

- [1] Rehman M., Liu L., Wang Q., Saleem M.H., Bashir S., Ullah S., Peng D. // Environmental Science and Pollution Research. 2019. V. 26. P. 18003–18016.
- [2] Фуфаева В.А., Никифорова Т.Е., Разговоров П.Б., Игнатьев А.А. // Экология и промышленность России. 2022. Т. 26. № 12. С. 22–27.
- [3] Фуфаева В.А., Никифорова Т.Е. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 2. С. 163–169.
- [4] Филиппов Д.В., Фуфаева В.А., Шепелев М.В. // Журнал неорганической химии. 2022. Т. 67. № 3. С. 397–402.

ВЛИЯНИЕ ФТОРИРОВАНИЯ АЛЮМОХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА НА СОСТОЯНИЕ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА И СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА В ИЗОБУТИЛЕН

**Гизятуллов Р.Н., Егорова С.Р., Ламберов А.А.,
Ермолаев Р.В., Курбангалеева А.З.**

Казанский федеральный университет, Россия, г. Казань

E-mail: gramil.03@mail.ru.

Микросферические катализаторы кипящего слоя находят широкое применение в нефтехимических процессах окислительного хлорирования этилена и дегидрирования низкомолекулярных углеводов. Процесс

дегидрирования углеводородов с участием алюмохромовых катализаторов проводят с целью получения низкомолекулярных олефинов, используемых в производстве волокон, синтетических каучуков и добавок к топливам. Недостатком катализаторов дегидрирования является протекание побочных реакций изомеризации углеводородов, коксообразования и формирования длинноцепочечных отложений, что снижает выход целевого продукта. Каталитические свойства алюмохромовых катализаторов зависят от характеристик кислородных соединений хрома, закрепленных на поверхности носителя.

Актуальной задачей является повышение выхода целевого продукта и термической стабильности катализатора в процессе дегидрирования низших парафинов, что возможно решить модифицированием активного компонента на поверхности алюмохромового катализатора. В настоящей работе в качестве модификатора и фторирующего реагента использовали фторид аммония, сочетающий в себе высокую химическую активность при сравнительно низких температурах реакции и комплексообразующие свойства. При $T > 168\text{ }^{\circ}\text{C}$ NH_4F разлагается до NH_4HF_2 , который в свою очередь энергично взаимодействует с гидроксидами и оксидами алюминия и хрома с образованием соответствующих фторометаллатов аммония или оксифторидов. Конечными продуктами разложения последних на воздухе являются модифицированные оксиды алюминия и хрома. Известно, что при малых (менее 1 % масс.) концентрациях модификатора образующиеся при синтезе катализатора поверхностные оксифториды алюминия влияют на распределение и силу кислотных и основных центров на поверхности оксида алюминия. Появляются дополнительные сильные Льюисовские кислотные центры, исчезают основные центры. При этом не изменяются параметры пористой системы и фазовый состав оксида алюминия.

Целью работы являлось исследование влияния фторирования алюмохромовых катализаторов на состояние активного компонента оксида хрома (III) и каталитические показатели в процессе дегидрирования изобутана в изобутилен в кипящем слое.

Объектами исследования являлись микросферические алюмохромовые катализаторы с размером гранул 40–150 мкм. Для их синтеза использовали промышленные алюмооксидные носители бемитной структуры. Катализаторы готовили последовательной пропиткой бемитного носителя водным раствором NH_4F , хромовой кислоты и карбоната калия с последующей сушкой в вакууме и термоактивацией в муфельной печи в течение 4 ч при $750\text{ }^{\circ}\text{C}$. Содержание хрома и калия в образцах составляло 8,5 и 0,9 % масс соответственно. Удельная площадь поверхности катализаторов – $41\text{ м}^2/\text{г}$.

С увеличением содержания NH_4F до 0,9 % масс. отмечено снижение активности катализатора с 51 до 48 %. Селективность по изобутилену при добавлении NH_4F до 0,6 % масс. напротив возрастала с 87 до 90 % вследствие увеличения доли растворимых форм хрома Cr(VI) и полимеризации

части монохроматов в ди – три – полихроматы по данным УФ-вид спектроскопии. В интервале концентраций NH_4F от 0,6 до 0,9 % масс. селективность по изобутилену снижалась.

«Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»)».

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА АКТИВАЦИИ НА АДсорбЦИОННО-СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕМИНЕРАЛЬНЫХ АДсорбЕНТОВ

Глазунова И.В.

*ФГБОУ ВО Липецкий государственный технический университет, Россия,
г. Липецк. E-mail: glazunova-iv@yandex.ru.*

Во многих областях промышленности востребованы углеродные адсорбенты. Успешное решение практических задач определяется подбором адсорбентов с наиболее оптимальными для конкретной задачи пористой структурой и адсорбционными свойствами. Адсорбенты получали парогазовой активацией диоксидом углерода и химической активацией гидроксидом калия.

В первом случае основной компонент – торф, алюмосиликатную добавку (каолинит) и связующее (каменный уголь) подвергали карбонизации-обжигу при высокой температуре в инертной атмосфере без доступа воздуха. Совместная карбонизация происходит в муфельной печи при $T = 700\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 0,25 часа. В результате получали карбонизат, который подвергали активации. Парогазовая активация проводилась в кварцевом реакторе диоксидом углерода, температура процесса $750\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 мин. В строго контролируемых условиях. Далее охлаждение и рассев на более мелкую фракцию [1, 2]. Адсорбент ТАУ – CO_2 .

Во втором случае, в качестве активирующего агента использовали гидроксид калия. Навеску пропитывали 50 % гидроксидом калия при $T = 22\text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживали 24 часа. После этого нагревали в муфельной печи при $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$, изотермическая выдержка составляла 1 ч. Спекшиеся адсорбенты последовательно отмывали от щелочи дистиллированной водой и 0,1 н раствором соляной кислоты, после чего высушивали до постоянной массы [3]. Адсорбент ТАУ – КОН.

Развитие пористой структуры при парогазовом и химическом способе активирования идет по разным механизмам, меняется последовательность и время проведения карбонизации и активации.

Результаты исследования адсорбционно-структурных свойств адсорбентов представлены в табл.

Как видно из данных сокращенного технического анализа, адсорбенты, полученные химической активацией имеют более высокие показатели влажности и выхода летучих веществ, чем адсорбенты, полученные парогазовой активацией. Зольность адсорбентов с химической активацией на 18 % ниже зольности адсорбентов с парогазовой активацией.

Таблица. Адсорбционно- структурные свойства адсорбентов

Показатели	Адсорбент	
	ТАУ – CO ₂	ТАУ – КОН
Показатели технического анализа, %:		
– влажность	1	6
– выход летучих	1	13
– зольность	58	47
Пористость, %	61	58
Адсорбционная активность:		
– по йоду, %	70	54
– по метиленовому голубому, мг/г	241	212
Равновесная статическая активность, см ³ /г:		
– по парам воды	0,06	0,09
– по парам бензола	0,08	0,16
– по парам гексана	0,06	0,09
Полная обменная емкость, мг-экв/г:		
– по катиониту	3,93	0,64
– по аниониту	–	1,84
Структурные показатели, см ³ /г:		
– суммарный объем пор	1,35	0,93
– объем микропор	0,96	0,23
– объем мезопор	0,14	0,58
– объем макропор	0,25	0,12
Удельная поверхность по бензолу, м ² /г	932	890

При парогазовой активации суммарный объем пор адсорбентов пропорционально возрастает в среднем в 1,5 раза по сравнению с образцами, полученными химической активацией.

Адсорбционная активность по йоду и метиленовому голубому увеличивается при переходе от образцов с химической активацией к образцам с парогазовой активацией. Величина адсорбционную активность по йоду выше на 26–29 %, по метиленовому голубому – на 12 %.

Равновесная статическая активность адсорбентов с химической активацией в среднем в 1,5 раза выше, чем адсорбентов с парогазовой активацией.

Наибольшей обменной емкостью по катиониту обладают адсорбенты с парогазовой активацией. При этом анионообменных свойств данные образцы не проявляют. Образцы, полученные химической активацией, являются выраженными анионообменниками. Обменная емкость по аниониту, вероятнее всего, связана с присутствием остаточных гидроксильных групп и комплексных кислородсодержащих соединений, активно участвующих в сорбции органических анионов по механизму анионного обмена.

Суммарный объем пор адсорбентов с парогазовой активацией незначительно превышает объем пор адсорбентов с химической активацией. При этом в ТУМ-СО₂ преобладают микропоры, в ТАУ-КОН – мезопоры.

Наибольшей величиной удельной поверхности характеризуются образцы, полученные при парогазовой активации. Более высокие значения удельной поверхности образцов ТУК – СО₂ коррелируют с большим объемом микропор.

Протекание различных химических реакций способствует развитию пористости углеродных материалов в условиях щелочного пиролиза и развитию объема пор. Кроме этого, присутствие щелочи при карбонизации является катализатором процессов деструкции. При этом обработка исходных компонентов КОН приводит к повышению анионообменной емкости адсорбентов

Направление использования адсорбентов в каждом конкретном случае будет определяться требованиями к свойствам адсорбционно-активных материалов [4]. Полученные углеминеральные адсорбенты имеют в своем составе как углеродную составляющую, избирательность действия которых направлена на органические вещества, так и минеральную (в результате введения алюмосиликата) – селективную по отношению к полярным и ионообменным компонентам.

Литература

- [1] Глазунова И.В. Физико – химические закономерности синтеза сорбентов на основе торфа и природного алюмосиликата / Ю.Я. Филоненко, А.В. Сынков, В.Ф. Селемев и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007 – Т. 7 – Вып. 5. – С. 784–790.
- [2] Глазунова И.В. Адсорбенты для природоохраных технологий на основе минеральной сырьевой базы Липецкой области / И.В. Глазунова, М.В. Веретина // Актуальная биотехнология. – Воронеж, 2013. – №4(7) – С.43–46.
- [3] Производство эффективных адсорбентов из минерально-сырьевых ресурсов Липецкой области: монография / Под редакцией Ю.Я. Филоненко. – Липецк: ЛЭГИ, 2014. – 160 с.
- [4] Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение / Х Кинле, Э. Бадер. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ УПОРЯДОЧЕННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ: ДИЗАЙН, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

**Глотов А.П., Пимерзин А.А., Вутолкина А.В., Засыпалов Г.О.,
Рубцова М.И., Демихова Н.Р., Винокуров В.А.**

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», РФ, г. Москва. E-mail: glotov.a@gubkin.ru.

Основным трендом развития мировой экономики является ее стремление снизить зависимость от ископаемых энергоносителей с целью решения проблем рационального природопользования и экологической безопасности. Перспективным вариантом является диверсификация структуры производства энергоносителей и декарбонизация мировой экономики путем вовлечения в переработку альтернативных источников углеводородов, например, биомассы. Не менее значимой проблемой для Российской Федерации является формирование научно-технологического задела для разработки отечественных технологий переработки не только альтернативного, но и традиционного углеводородного сырья, в компоненты моторных топлив и нефтехимические полупродукты. Для этого необходимо разработать катализаторы нового поколения. Одним из современных подходов к управлению свойствами катализатора, является направленный дизайн и синтез функционального материала на «нано» уровне. Так, например, за последние 20 лет достаточно стремительно развивается направление нанoarхитектоники, как способа направленного конструирования материалов для широкого круга применений (биомедицина, биология, сенсоры, катализаторы и т.д.) [1]. В последние 5 лет активно развивается направление по созданию структурированных катализаторов на основе алюмосиликатных нанотрубок природного происхождения, а также их композитных / гибридных материалов с синтетическими материалами [2].

В данной работе представлены исследования лаборатории наноструктурированных материалов и каталитических процессов переработки углеводородсодержащего сырья кафедры физической и коллоидной химии Губкинского университета, посвященные дизайну наноструктурированных катализаторов на основе природных и синтетических упорядоченных алюмосиликатов для повышения эффективности процессов нефтехимии и нефтепереработки. Рассмотрены стратегии синтеза нанокompозитов на основе алюмосиликатных нанотрубок галлуазита и упорядоченного оксида крем-

ния типа MCM-41, цеолитов и микро-мезопористых алюмосиликатов ZSM-5/галлуазит, а также способы модификации внешней и внутренней поверхностей нанотрубок для создания каталитических нанореакторов.

Мезопористые композитные материалы MCM-41-галлуазит (оксид кремния интеркалирован во внутреннюю полость нанотрубок: MCM-41@галлуазит, либо расположен на их внешней поверхности: MCM-41/галлуазит) исследованы в качестве компонентов рутений-содержащих катализаторов гидродеароматизации бензиновой фракции риформинга, обессеривающих добавок (La, Mg, Zn) к промышленному катализатору крекинга вакуумного газойля, а также в качестве носителей катализаторов гидроочистки среднестиллятных фракций. Изучены закономерности превращения как модельных смесей, содержащих ароматические соединения, так и бензина риформинга от температуры, давления, соотношения субстрат/катализатор. Показано, что при использовании рутений-содержащего катализатора на основе композитного материала MCM-41@галлуазит удается снизить содержание бензола в бензиновой фракции риформинга до 0,7 %об. при уменьшении октанового числа на 3,7 пункта ($T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{H_2} = 3,0\text{ МПа}$, мольное соотношение ароматических соединений/Ru=2000, время – 1 ч), что соответствует компоненту товарного бензина экологического класса К5 в соответствии с ГОСТ 32513–2013 по содержанию бензола. Установлено, что использование обессеривающих добавок на основе композитного материала MCM-41/галлуазит к промышленному микросферическому цеолитсодержащему катализатору крекинга вакуумного газойля приводит к уменьшению содержания общей серы в продуктах на 35 % по сравнению с промышленным образцом без добавки ($T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, ОСПС = 15 ч^{-1}).

Изучены закономерности формирования CoMoS активной фазы в порах оксида кремния типа MCM-41 и внутренней полости нанотрубок. Сульфидный компонент катализатора CoMo/MCM-41/HNT+Al₂O₃ характеризуется высоким средним значением числа слоев MoS₂ в кристаллитах активной фазы и относительно небольшой длиной частиц, что обеспечивает относительно высокую дисперсность и повышает доступность активных центров, что в конечном итоге приводит к увеличению активности данного катализатора по сравнению с традиционными системами на основе оксида алюминия (значение TOF на 15 % выше при гидродесульфуризации дибензотиофена и на 25 % выше при гидрировании нафталина, $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{H_2} = 3,0\text{ МПа}$, ОСПС = 40 ч^{-1}). Показано, что при использовании указанного катализатора в гидроочистке прямогонной дизельной фракции ($T = 340\text{ }^{\circ}\text{C}$, давление $P_{H_2} = 4,0\text{ МПа}$, ОСПС = 40 ч^{-1} , КЦ = 400 нл/л) удается снизить содержание полиароматических соединений до 0,69 %мас., что в 1.6 раза ниже по сравнению с катализатором на основе оксида алюминия (1,12 %мас.), при этом содержание серы в гидрогенизате составляет менее 10 ppm.

Синтезированы микро-мезопористые материалы методом темплатного и бестемплатного синтеза из галлуазита (использован в качестве прекурсора кремния/алюминия, а также в качестве мезопористой матрицы) [3]. Было показано, что при использовании платина-содержащих катализаторов на основе микро-мезопористого цеолита типа MFI достигается конверсия этилбензола 87–100 %, а содержание пара-ксилола от суммы ксилолов составляет 23,4 % масс. ($T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{H_2} = 1,0\text{ МПа}$, $MCPC = 5,4\text{ ч}^{-1}$, $KЦ = 1200\text{ нл/л}$), что превышает указанные значения, полученные при использовании промышленного образца сравнения I-500 (UOP Honeywell).

Синтезированы мезопористые нанореакторы на основе гидрофобизированных триэтоксисиланами различного строения (длина алкильного заместителя 3, 8, 18 атомов углерода) нанотрубок, во внутренней полости которых расположены наночастицы рутения. Показано, что такие системы активны (количественная конверсия субстрата со 100 % селективностью по нафтеновому продукту) в гидрировании ароматических соединений (бензол, толуол, этилбензол) в «мягких условиях» ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{H_2} = 3,0\text{ МПа}$, мольное соотношение субстрат/металл = 2000) в двухфазной системе, содержащей воду, что открывает перспективы для их дальнейшего изучения в качестве катализаторов гидрооблагораживания компонентов бионефтей.

Исследование выполнено при поддержке РФФ (19-79-10016) в части работ по изучению алюмосиликатных нанотрубок в гидроочистке и гидродеароматизации бензина риформинга, а также в рамках Государственного задания (FSZE-2022-0002) в части работ по изомеризации ароматической фракции С-8.

Литература

- [1] Chen G., Sciortino F., Ariga K. // *Advanced Materials Interfaces*. 2021. V. 8, № 2001395.
- [2] Glotov A., Vutolkina A., Pimerzin A., Vinokurov V., Lvov Yu. // *Chemical Society Reviews*. 2021. V. 50, P. 9240–9277.
- [3] Demikhova N.R., Rubtsova M.I., Kireev G.A., Cherednichenko K.A., Vinokurov V.A., Glotov A.P. // *Chemical Engineering Journal*. 2023. V. 453. P. 139581.

РАЗРАБОТКА ВЫСОКОПОРИСТЫХ ИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ КОНВЕРСИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ЦЕННЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ

Головачева А.А., Казарина О.В., Марков А.Н., Маркин З.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Россия,
г. Нижний Новгород. E-mail: a.golovachiova@yandex.ru.

Деятельность человека привела к увеличению концентрации углекислого газа в атмосфере: с 280 ppm в 1980-х годах до 420 ppm в 2022, со средним ростом 1,5–2 ppm/год за последние 10 лет [1], что повлекло за собой серьезные климатические изменения. Поэтому научное сообщество интенсивно исследует многочисленные подходы к технологиям улавливания, хранения и утилизации CO₂. Одно из перспективных направлений утилизации CO₂ – конверсия в циклические карбонаты (ЦК) посредством реакции циклоприсоединения CO₂ к оксидам олефинов (рис. 1) [2]. ЦК обладают уникальными свойствами: термической стабильностью, низкой токсичностью и легкой биоразлагаемостью. Поэтому они имеют широкий спектр применения: электролиты для Li-ионных батарей, растворители, компоненты чистящих средств, смазочных материалов, фармацевтических препаратов, агрохимикатов, компоненты промежуточного синтеза и т.д.

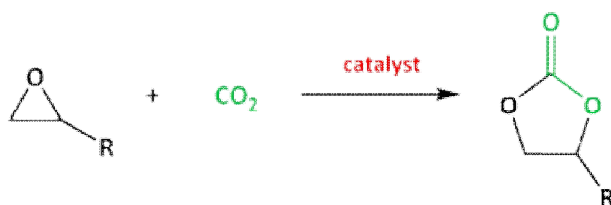


Рис. 1. Реакция синтеза циклических карбонатов путем циклоприсоединения CO₂ к оксидам олефинов

К сожалению, из-за термодинамической стабильности CO₂, его активация и внедрение в органические молекулы все еще остаются проблемой. Для решения данной проблемы было разработано множество различных катализаторов: как гомогенных, так и гетерогенных. Гомогенные катализаторы демонстрируют высокую эффективность, но в тоже время нежелательно растворяются в продукте, что создает проблемы с разделением и очисткой в конце процесса. Напротив, гетерогенные катализаторы обладают рядом преимуществ: простота отделения после реакции, пригодность для повторного использования, высокая термостабильность. Для этого процесса были описаны различные неорганические гетерогенные катализаторы, такие как смешанные оксиды Mg–Al, оксиды основных металлов, композит на основе железа, смектиты и цеолиты. К сожалению, некоторые из

этих твердых катализаторов обладают недостаточной активностью, и большинству из них требуются добавки (сокатализаторы, растворители) для обеспечения разумной конверсии и селективности. Таким образом, исследования по разработке недорогих, термически стабильных и эффективных гетерогенных катализаторов для соединения CO_2 и эпоксидов по-прежнему вызывают значительный интерес.

Целью данной работы стала разработка новых эффективных пористых каталитических систем на основе полимерных ионных соединений для проведения одностадийной конверсии диоксида углерода в ценные органические продукты в мягких условиях ($p(\text{CO}_2) = 1$ атм, $T < 70$ °C) без использования металлов, сокатализаторов и растворителей.

Предполагается, что данные полимерные системы будут являться одновременно абсорбентами углекислого газа и промоторами (катализаторами) его превращений в ценные органические продукты. Неоспоримое преимущество пористых катализаторов заключается в том, что они будут получены простейшим путем: атом-экономичный синтез мономеров (ионных жидкостей) с дальнейшей простой радикальной полимеризацией с использованием сшивающих агентов. Повышение каталитической активности будет достигнуто путем синергического взаимодействия функциональных групп (в частности, отмечено увеличение каталитической активности при одновременном присутствии ОН-групп и ионов Br^-), а также за счет увеличения площади поверхности и соответственно числа каталитических центров на единицу поверхности катализатора. Также, исследованы зависимости удельной площади поверхности от варьирования различных параметров во время полимеризации (концентрация инициатора, соотношение мономеров, концентрация растворителя и др.). Проведена оценка каталитической активности полимеров при многократном использовании.

Каталитическая активность полимеров оценивалась на типовой реакции циклоприсоединения CO_2 к эпихлоргидрину. Выход продукта (хлорметил этиленкарбоната) более 98% с селективностью более 99,9 % был получен в мягких условиях реакции (атмосферное давление CO_2 и температура ниже 70 °C) менее, чем за 10 часов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта № FSWR-2022-0008.

Литература

- [1] Global Monitoring Laboratory: Trends in Atmospheric Carbon Dioxide, <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>, (accessed 20/02/2023).
- [2] Lopes E. J. C., Ribeiro A. P. C., Martins L. M. New trends in the conversion of CO_2 to cyclic carbonates //Catalysts. – 2020. – Т. 10. – № 5. – С. 479.

ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИТРИАЗИНИМИДА, ВСТРОЕННЫЕ В МАТРИЦУ СИЛИКАГЕЛЯ

Головин М.С., Авдин В.В., Булатова Е.А., Караберова А.С., Белкина Ю.Р., Середова М.И., Захарченкова В.П., Миронова А.Т., Попова Е.К.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)», Российская Федерация, г. Челябинск. E-mail: golovinms@susu.ru.

Нитрид углерода – органический полупроводниковый материал, который зарекомендовал себя как перспективная фотокаталитическая платформа, благодаря своей стабильности, дешевизне, простоте использования, высокой удельной поверхности и нетоксичности.

Природа нитрида углерода допускает множественные структурные и аллотропные модификации. [1] Молекулярная структура на основе триазиновых или гептазиновых звеньев позволяет создавать линейные, разветвленные или двумерные полимеры с почти бесконечно делокализованными р-электронами, сильно сокращающие запрещенную зону. Большинство литературы, касаемо нитрида углерода относится к графитированному нитриду на основе гептазина, однако с помощью ионотермального синтеза был получен другой перспективный аллотроп – политриазинимид (на основе триазина). Данный материал за счет высокой степени кристалличности и лучшей проводимости показал себя как эффективный фотокатализатор [2].

Существует проблема использования фотокатализаторов в многотоннажном производстве, за счет того, что большинство из них имеют очень маленькие размеры частиц, изъятие таких материалов из воды является не тривиальной задачей. Поэтому, последнее время идет разработка методов использования фотокатализаторов в составе покрытий, пленок, гранул для упрощения их применения.

В данной работе получен гранулированный в матрицу силикагеля полупроводниковый фотокатализатор на основе политриазинимида и использован в реакции деструкции красителя метилового оранжевого в воде.

Материал получен в несколько этапов:

- 1) получение фотокатализатора на основе политриазинимида;
- 2) получение золя SiO₂;
- 3) получение гранул, их созревание и сушка.

Материал представлен на рисунке 1.



Рис. 1. Образец гранулированного фотокатализатора на основе политриазинимида

Фотокаталитическая активность образцов оценивалась в реакции окисления красителя метиленового оранжевого в воде. Результаты приведены на рисунке 2.

Начальные условия:

- 1) раствор метиленового оранжевого концентрацией 25 мг/л, рН = 2,4;
- 2) 250 мг фотокатализатора;
- 3) мощность облучения 600 Вт/м².

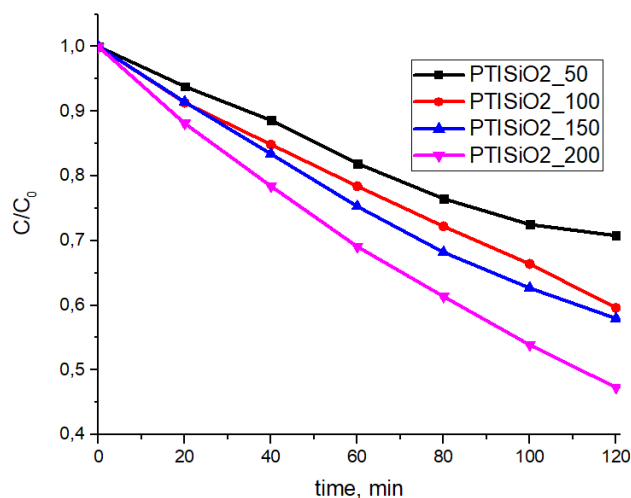


Рис. 2. Фотодеструкция метиленового оранжевого с помощью полученного материала

Работа выполнена в рамках мегагранта «Инновации для очистки воздуха и воды, снижения углеродного следа: наноматериалы и нанокomпозиты, фотокаталитические и электрохимические подходы», ведущий ученый Станкович Далибор Миодраг.

Литература

- [1] Bojdys M.J., Müller J., Antonietti M., et. al. // Chemistry & A European Journal. 2008. V. 14. P. 8177–8182.
- [2] Morozov R.S., Golovin M.S., Uchaev D.A. et. al. // Journal of Chemical Sciences. 2021. V. 133. 17 p.

КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ СО НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ЖЕЛЕЗО-, КОБАЛЬТ- И НИКЕЛЬСО-ДЕРЖАЩИХ АНТИМОНАТОВ ЛАНТАНА

**Голодухина С.В.³, Разворотнева Л.С.^{1,3}, Латыпова К.Р.^{2,3},
Либерман Е.Ю.⁴, Егорышева А.В.³**

¹Национальный Исследовательский Университет «Высшая школа экономики», г. Москва, Россия.

²МГУ им. М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах.

³ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия.

⁴РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия.

Каталитическое окисление – наиболее распространенный метод удаления окиси углерода из выхлопных газов. Однако каталитическая активность антимонатов d- и f-элементов на сегодняшний день малоизучена. Каталитическая активность этих соединений обусловлена с одной стороны химическим составом и возможностью изменения степеней окисления ионов сурьмы и d-элемента, а с другой стороны их кристаллической структурой возможностью образования кислородных вакансий. Для установления влияния состава и структуры на каталитическую активность сложных антимонатов целью данного исследования стали систематический поиск составов сложных Fe-, Co- и Ni-содержащих антимонатов, разработка методов их синтеза, изучение каталитических свойств и установление особенностей механизма протекания реакции окисления СО на наиболее активных образцах.

Для поиска ранее неизвестных фаз методом перекрещивающихся разрезов были построены изотермические сечения систем $\text{La}_3\text{SbO}_7 - \text{CoO} - \text{Sb}_2\text{O}_5$ и $\text{La}_3\text{SbO}_7 - \text{NiO} - \text{Sb}_2\text{O}_5$ при температуре 1050 °С. Для ускорения установления равновесия образцы были синтезированы цитратным методом. Благодаря этому методу в двойной граничной системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ мы обнаружили новый, ранее не описанный антимонат лантана. Данный результат утоняет ранее построенное изотермическое сечение системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$. Помимо трех ранее описанных в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CoO-Sb}_2\text{O}_5$ сложных оксидов, относящихся к различным структурным типам: розиаит $\text{La}(\text{Co}/\text{Ni})_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, перовскит $\text{La}_3(\text{Co}/\text{Ni})_2\text{SbO}_9$ и пирохлор $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$, в тройных системах, содержащих Co и Ni, нами были обнаружены четыре ранее неизвестные фазы тройных соединений: $\text{La}(\text{Ni}/\text{Co})_2\text{SbO}_6$ и $\text{La}_2(\text{Ni}/\text{Co})\text{Sb}_2\text{O}_9$. Аналогичных соединений в системе железосодержащих образцов не обнаружено.

Для изучения каталитических свойств образцы сложных оксидов были синтезированы при одинаковой температуре конечного отжига 1050С

с использованием методов, снижающих температуру синтеза: соосаждения с последующим отжигом, а также цитратного метод синтеза. Установлено, что в тройных системах сложные оксиды со структурами розиаита $\text{LaFe}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$, $\text{La}(\text{Co}/\text{Ni})_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и пироклора $\text{La}_{1,8}\text{Fe}_{1,2}\text{SbO}_7$, $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ (рис. 1), таким образом среди сложных антимоанатов наибольшую активность в реакции окисления CO проявили образцы с повышенным содержанием Sb_2O_5 . Активность данных образцов сохранялась при испытаниях в течение 3 и более циклов нагревания-охлаждения. Методом ИК-спектроскопии показано, что загрязнения поверхности образцов в ходе реакции не происходит.

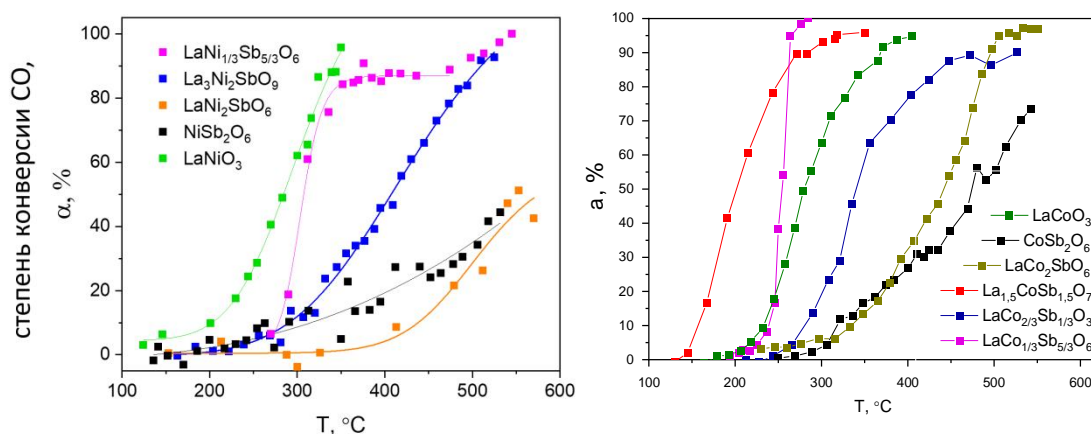


Рис. 1. Зависимости степени конверсии CO (α , %) от температуры для кобальт- и никельсодержащих сложных антимоанатов различного состава

Стоит отметить, что каталитическая активность антимоанатов FeSbO_4 , CoSb_2O_6 и NiSb_2O_6 оказалась значительно меньше, по сравнению с другими изученными нами соединениями. Этот результат указывает на значительное влияние на каталитическую активность сложных антимоанатов не только химического состава, но и кристаллической структуры, в том числе влияние возможности образования кислородных вакансий в структурах пироклора и розиаита.

Изучение поверхности образцов антимоанатов со структурами розиаита и пироклора до и после катализа методом РФЭС показало изменение соотношения степеней окисления $\text{Sb}^{3+} \leftrightarrow \text{Sb}^{5+}$ и d-элементов, что свидетельствует об их участии в процессе окисления CO. Методом ИК-спектроскопии *in situ* изучен процесс образования промежуточных карбониллов на поверхности катализаторов в зависимости от их состава и структуры. На основании полученных данных сделан вывод о том, что реакция окисления CO на поверхности данных материалов протекает при совместном участии катионов сурьмы, d-элементов и кислородных вакансий.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-23-00113.

НАНОЧАСТИЦЫ ЗОЛОТА В ОКСИЛЕНИИ СО: СПОСОБЫ МОДИФИКАЦИИ

Голосная М.Н., Пичугина Д.А.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, 119991, г. Москва, Ленинские Горы, 1, стр. 3.

E-mail: mashagolosnaya@gmail.com.

Синтез и изучение свойств кластеров $[Au_n(PR_3)_mX_k]$, в том числе каталитических, представляет современное научное направление исследований [1]. Стоит отметить, что именно кластер Шмида с предполагаемой формулой $Au_{55}(PPH_3)_{12}Cl_6$ является основным компонентом коммерческого реактива Nanogold®, широко применяемого для получения катализаторов на основе наночастиц золота [2]. В настоящий момент известен широкий спектр гомогенных и гетерогенных каталитических реакций с участием $[Au_n(PR_3)_mX_k]$ [3]. Однако механизм этих процессов и природа активных центров точно не установлены. Среди имеющихся в литературе гипотез можно выделить следующее: формирование особых центров в результате донорного влияния фосфиновых групп на ядро кластера [4], активация кластера посредством полного или частичного удаления лигандной оболочки [5], образование специфических центров.

Цель работы заключается в исследовании и сравнении реакционной способности кластеров золота состава Au_{10} и $[Au_4(dppm)_2(C\equiv CPh)_2]^{2+}$ (dppm – бис(дифенилфосфинометил)фенилфосфин) на примере модельной реакции окисления СО методами квантовой химии. Вычисления были выполнены методом функционала плотности РВЕ в скалярно-релятивистском подходе с релятивистским гамильтонианом Дирака-Кулона-Брейта в квантово-химической программе Priroda [6].

Проведено моделирование взаимодействия O_2 и СО с кластерами $[Au_4(dppm)_2(C\equiv C_6H_5)_2]^{2+}$ и Au_{10} . При взаимодействии $[Au_4(dppm)_2(C\equiv C_6H_5)_2]^{2+}$ с СО обнаружен один устойчивый комплекс. Энергия адсорбции СО составляет $-0,05$ эВ с учетом дисперсионных поправок. По данным частоты колебаний СО можно заключить, что данный кластер слабо реагирует с СО и инертен к заметному связыванию или активации СО.

Последовательное рассмотрение разных стартовых координаций O_2 около неэквивалентных атомов в $[Au_4(dppm)_2(C\equiv C_6H_5)_2]^{2+}$ позволило найти наиболее стабильные структуры. Таким образом, реакция O_2 с кластером может начинаться с промежуточного соединения, когда кислород молекулярно связано с кластером ($E=-0,06$ эВ), а затем образуются более устойчивые пероксоподобные комплексы с внедрением молекулы кислорода по связи Au-P ($E=-0,31$ эВ) или Au-C ($E=-0,63$ эВ).

При моделировании реакции окисления CO на $[\text{O}_2\text{Au}_4(\text{dmp})_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2]^{2+}$ было найдено 2 возможных пути – с сохранением лигандной оболочки (ligand-on) и с частичным удалением одного из dmp лиганда (ligand-off), что может быть реализовано при термической обработке нанесенных катализаторов. В первом случае (рис.1.) реакция начинается с наиболее устойчивого кислородного комплекса и идет через образование пероксоформиатного комплекса с элиминацией CO_2 .

Механизм ligand-off (рис. 2) сопровождается разрушением кластера. Окисление CO происходит по двухстадийному пути с формированием ОСОО промежуточного интермедиата и имеет низкие энергетические барьеры (0,14 и 0,27 эВ). Однако, образование CO_2 характеризуется меньшим выигрышем в энергии, чем в механизме ligand-on. Кроме того, структура кластера существенно меняется [7].

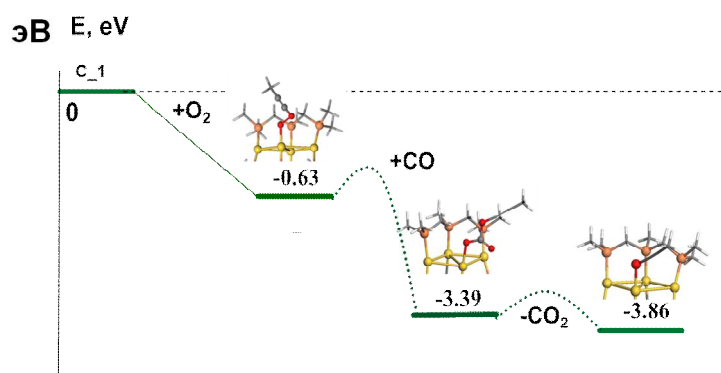


Рис. 1. Энергетическая диаграмма окисления CO через “ligand-on” механизм

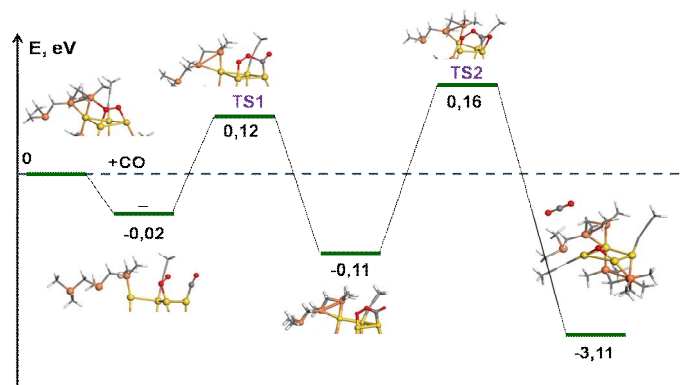


Рис. 2. Энергетическая диаграмма окисления CO через “ligand-off” механизм.

Для кластера Au_{10} рассмотрено 2 пути окисления CO (рис. 4). В первом случае – за активацией CO следует образование промежуточного карбонильного интермедиата и второй способ, где реакция начинается с адсорбции кислорода и последующего образования пероксоформиатного интермедиата. Оба механизма имеют низкие значения энергии активации.

Реакция окисления CO реализуется на рассмотренных кластерах разного состава, однако, осуществление ее с комплексами с фосфиновыми лигандами энергетически более выгодно.

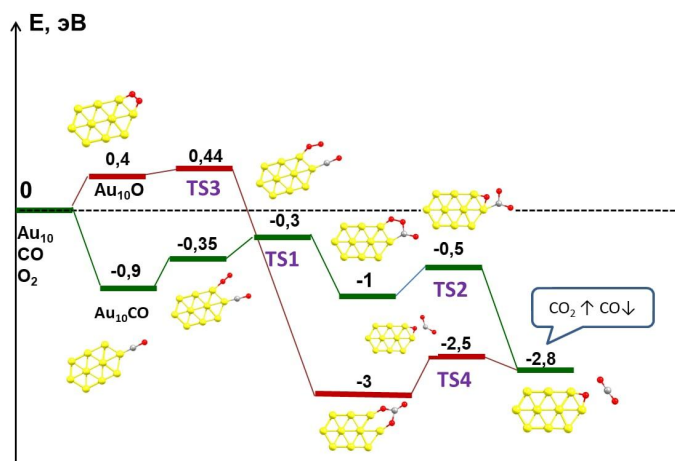


Рис. 3. Энергетическая диаграмма окисления CO на Au₁₀

Литература

- [1] Ivanov S.A., Arachchige I., Aikens C.M.// J. Phys. Chem. 2011.V. 115. P. 8017.
- [2] Brust M., Walker M., Bethell D., Schiffrin D.J., Whyman R.// J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994. P. 801.
- [3] Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е., Шестаков А.Ф.// Успехи химии. 2015. Т. 11. С. 1114.
- [4] Pei Y., Shao N., Gao Y., Zeng X. C.// ACS Nano. 2010. V. 4. P. 2009–2020.
- [5] Lopez-Acevedo O., Kasprzak K., Akola J., Häkkinen H.// Nature Chemistry. 2010. V. 4. P. 329–334.
- [6] Laikov D.N., Ustynyuk Y.A. //Russ Chem Bull. 2005. Vol. 54. P. 820–826.
- [7] Golosnaya M. N., Pichugina D. A., Kuz'menko N. E.// Structural Chemistry. 2019. Vol. 30. P. 501–507.

ПЛАТИНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ ЦЕРИЯ-ЦИРКОНИЯ ДЛЯ РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ СО

**Горлова А.М., Пахарукова В.П., Стонкус О.А.,
Снытников П.В., Потемкин Д.И.**

Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

E-mail: gorlova@catalysis.ru.

Одним из перспективных направлений безуглеродной экономики является использование водорода в качестве топлива. В частности, активно обсуждаются и исследуются процессы преобразования водорода в электроэнергию с помощью низкотемпературных топливных элементов с прото-

нообменной мембраной. Помимо ряда достоинств, такие топливные элементы характеризуются высокими требованиями к чистоте подаваемого водорода. Так, например, содержание примеси CO в газе не должно превышать 10 ppm [1]. В то же время, наиболее целесообразным и экономически выгодным в большинстве случаев является получение водорода из синтез-газа, в свою очередь получаемого путем конверсии органических соединений (легкие углеводороды, спирты и т.д.) и содержащего до 30 об.% CO. Таким образом, паровая конверсия CO (ПК CO) является первой стадией очистки водородсодержащего газа от CO, позволяющей снизить его концентрацию до ≈ 1 об.%. Дальнейшая реализация процессов метанирования или избирательного окисления CO приводит к получению водорода приемлемой чистоты.

В качестве одной из альтернатив коммерческим Fe-Cr и Cu-Zn оксидным катализаторам ПК CO в настоящее время рассматриваются платиновые нанесенные катализаторы на основе оксида церия, которые отличает толерантность к следам кислорода в газе, более широкий рабочий диапазон температур и отсутствие необходимости в длительной предварительной активации. Поскольку CeO_2 считается «активным» носителем из-за протекания каталитического цикла ПК CO в том числе с участием кислородных вакансий на его поверхности, для повышения активности катализаторов на его основе в состав оксида вводят различные металлы (Zr, La, Y, Fe и др.), которые увеличивают количество поверхностных дефектов.

В рамках настоящей работы нанесенные платиновые катализаторы на основе смешанных оксидов церия-циркония были приготовлены методом сорбционно-гидролитического осаждения, который позволяет воспроизводимо получать высокодисперсные (< 2 нм) частицы платины, равномерно распределенные по поверхности носителя. Нанесенные катализаторы $\text{Pt/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ с содержанием платины 1.9 и 5 вес.% демонстрировали высокую активность в ПК CO в условиях реакционной смеси, имитирующей продукт паровой конверсии метана (10 об.% CO, 15 об.% CO_2 , 45 об. % H_2 , 30 об. % H_2O) [2]. В ходе реакции частицы платины сохраняли высокую дисперсность, что было подтверждено методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенографическим методом распределения атомных пар [3].

Также исследована роль железа в биметаллических катализаторах $\text{Pt}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$. В частности, показано, что Pt-Fe системы, полученные методом последовательного осаждения металлов, обладали более высокой удельной каталитической активностью по сравнению с монометаллическими платиновыми катализаторами; кроме того, присутствие железа способствовало полному подавлению протекания побочной реакции метанирования оксидов углерода при температурах вплоть до 330 °C.

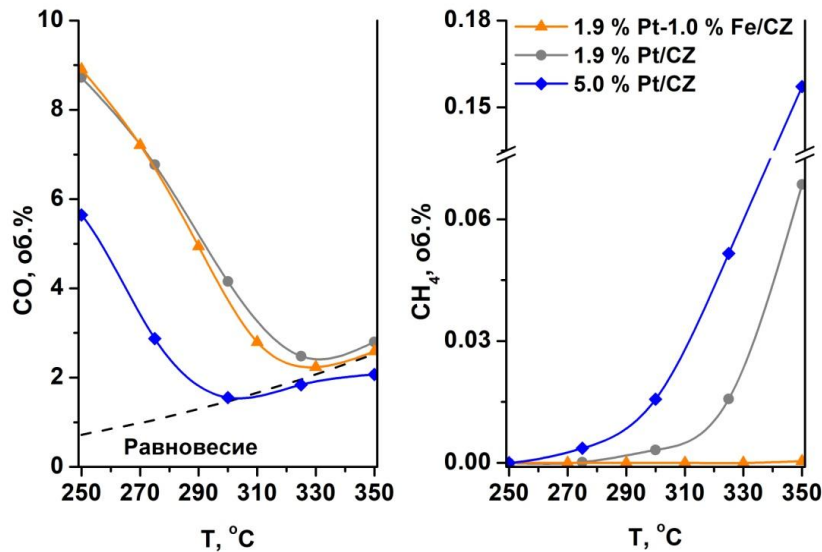


Рис. 1. Температурные зависимости концентраций CO и CH₄ в газе после ПК CO. Состав исходной смеси (об. %): 10 CO, 15 CO₂, 45 H₂, 30 H₂O. Скорость подачи газа 30000 мл·г_{кат}⁻¹·ч⁻¹. CZ = Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂. Содержание металлов приведено в вес. %

На примере носителей Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ и Ce_{0.4}Zr_{0.5}Y_{0.05}La_{0.05}O₂ было показано, что катализаторы на их основе характеризуются схожей эффективностью в ПК CO с точки зрения температуры достижения равновесной степени превращения CO. Небольшое преимущество в удельной каталитической активности катализатора на основе Y,La-допированного оксида, по видимому, компенсировалось худшими текстурными характеристиками носителя, что негативно влияло на дисперсность платины и, как следствие, эффективность ее использования.

Также был получен и испытан в аналогичных условиях структурированный катализатор Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂/θ-Al₂O₃/FeCrAl, содержащий 1.9 вес. % в пересчете на церийоксидный носитель. Такой каталитический блок демонстрировал эффективность, аналогичную нанесенному порошковому катализатору 1.9 вес.% Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂. Таким образом, для изучаемых катализаторов была показана принципиальная возможность перехода к структурированному формату, более подходящему для практического применения.

Работа поддержана из средств гранта Российского научного фонда, проект 21-73-20075.

Литература

- [1] Park E.D., Lee D., Lee H.C. // Catal. Today. 2009. V. 139. № 4. P. 280–290.
- [2] Горлова А.М., Симонов П.А., Стонкус О.А., Пахарукова В.П., Снытников П.В., Потемкин Д.И. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 6. С. 773–781.
- [3] Gorlova A.M., Panafidin M.A., Shilov V.A., Pakharukova V.P., Snytnikov P.V., Potemkin D.I. // Int. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. P. 12015–12023.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ КОМПОЗИТОВ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ И $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПЕРОКСО-МЕТОДОМ

Горшков А.А.

Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), г. Челябинск, Россия. E-mail: agorshkov@susu.ru.

Диоксид титана TiO_2 является основой многих коммерческих фотокатализаторов, используемых для деструкции широкого круга загрязнителей в системах фотокаталитической очистки воды [1]. Однако одной из ключевых проблем является то, что большинство коммерчески доступных фотокатализаторов представлены в виде наночастиц, которые чрезвычайно проблематично удалить из воды после завершения фотокаталитического процесса [2]. В данной работе в качестве носителя фотокатализатора выбраны композитные частицы магнетита Fe_3O_4 [3].

Магнетит получали осаждением из смеси водных растворов солей железа [4]. Эквимолярные количества $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в дистиллированной воде при температуре 70°C и непрерывном воздействии ультразвука. Насыщенным раствором гидроксида аммония рН смеси доводили до 10. В течение всего процесса и ещё час после завершения поддерживали температуру 70°C , УЗ-облучение и перемешивание реакционной смеси, после чего отмывали частицы магнетита дистиллированной водой посредством центрифугирования до отрицательной реакции на противоионы исходных солей. Осаждённые гидратированные частицы магнетита диспергировали в горячем водном растворе поливинилового спирта (ПВС) и выдерживали при 70°C и УЗ-облучении в течение часа.

На полученные стабилизированные ядра магнетита наносили фотокаталитически активные частицы диоксида титана методом замены растворителя, используя в качестве прекурсора свежеполученный водный раствор пероксотитановой кислоты [5]. Опционально вводили в композиты диоксид кремния методом щелочного гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) по методу Штобера [6]. Оба полученных образца делили на три равные части, одну из которых оставляли непрокалённой, вторую прокаливали в муфельной печи при 350°C в течение часа, а третью прокаливали в муфельной печи при 700°C в течение часа. Итого получили серию ещё из 4 прокалённых образцов.

Исследовали фотокаталитическую активность и магнитную извлекаемость шести полученных образцов композитов. Концентрацию красителя определяли при помощи спектрофотометра УФ и видимого диапазона

Shimadzu UV-2700 по заранее построенному градуировочному графику зависимости оптической плотности раствора при длине волны 663 нм от концентрации метиленового голубого в растворе. Фотокаталитическую активность определяли при помощи светодиодного облучателя (395 нм, полуширина пика излучения 2 нм). Рабочая освещённость в реакторе, определённая методом актинометрии [7], составила 600 Вт/м². Магнитную сеперацию осуществляли при помощи неодимового магнита класса N45 (цилиндр, d = 50 мм, h = 30 мм, B_R = 1,35 Тл).

Навеску порошка композита массой 0,05 г помещали в кварцевый реактор, добавляли 25 мл раствора метиленового голубого с концентрацией 10,002 мг/л (рН 6). Выдерживали смесь в темноте при нагревании до 65 °С в течение получаса, чтобы завершить тeneвую адсорбцию (в том числе активированную адсорбцию), после чего отбирали первую пробу, центрифугировали её 10 минут и в фугате определили концентрацию метиленового голубого. Пробу вместе с отделёнными частицами образца возвращали в реактор, помещали реактор на магнитную мешалку под УФ-облучение на 60 минут при термостатировании, затем выдерживали над неодимовым магнитом в темноте в течение 60 минут, декантировали, центрифугировали и отбирали вторую пробу, в которой измерили концентрацию и вычисляли процент фотодеструкции метиленового голубого. Извлечённые магнитом образцы высушивали и вычисляли процент извлекаемости частиц магнитом. Степень фотодеструкции метиленового голубого в холостом опыте составила менее 2 %.

Условия синтеза и состав образцов композитов, а также значения степени фоторазложения метиленового голубого на них и их магнитной извлекаемости приведены в табл. 1.

Таблица 1. Условия получения, расчётный состав и массовый выход непрокалённых образцов композитов

Образец	Мольные отношения атомов Fe:Si:Ti	Температура прокаливания	Фотодеструкция метиленового голубого	Магнитная извлекаемость
1	0,1:0:1	50 °С	92 %	30 %
2	0,2:0,5:1	50 °С	88 %	66 %
3	0,1:0:1	350 °С	93 %	47 %
4	0,2:0,5:1	350 °С	96 %	53 %
5	0,1:0:1	700 °С	99 %	1 %
6	0,2:0,5:1	700 °С	99 %	4 %

Выявить однозначную закономерность между фотокаталитической активностью композитов и мольным составом образцов не удалось. В том числе это связано с тем, что все изученные образцы продемонстрировали весьма высокие и не очень существенно различающиеся между собой показатели фотокаталитической активности в условиях эксперимента. Тем не

менее, прокаливание значимым образом повысило фотокаталитическую активность образцов – скорее всего, это связано с выжиганием поливинилового спирта и кристаллизацией аморфного малоактивного диоксида титана в кристаллическую фотокаталитически активную фазу анатаза.

Магнитная извлекаемость всех изученных образцов ожидаемо положительно коррелирует с содержанием в них магнетита. Прокаливание материалов при 350 °С более чем в полтора раза повысило извлекаемость магнитным полем образца, не содержащего диоксид кремния, однако немного понизило извлекаемость кремнийсодержащего образца. С другой стороны, прокаливание при 700 °С резко понизило магнитную извлекаемость образцов. Очевидно, это связано с окислением магнетита в гематит, обладающий существенно меньшей магнитной восприимчивостью.

Работа выполнена при поддержке мегагранта правительства РФ в рамках нацпроекта «Наука и университеты».

Литература

- [1] Fujishima, A. Titanium dioxide photocatalysis / A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. – 2000. – V. 1. – P. 1–21.
- [2] Mahmoud, W. Application of titanium dioxide nanoparticles as a photocatalyst for the removal of micropollutants such as pharmaceuticals from water / W. Mahmoud, T. Rastogi, K. Kümmerer // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. – 2017. – V. 6. – P. 1–10.
- [3] You, J. A review of visible light-ive photocatalysts for water disinfection: features and prospects / J. You, Y. Guo, R. Guo, X. Liu // Chem. Eng. J. – 2019. – V. 373. – P. 624–641.
- [4] Kuwakara, Y. Effects of organic polymer addition in magnetite synthesis on the crystalline structure // Y. Kuwakara, T. Miyazaki, Y. Shirosaki, M. Kawashita. RSC Adv. – 2014. – V. 4. – P. 23359–23363.
- [5] Morozov, R. Microporous composite SiO₂-TiO₂ spheres prepared via the peroxy route: Lead(II) removal in aqueous media / R. Morozov, I. Krivtsov, V. Avdin, Z. Amghouz, et al. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2018. – V. 497. – P. 71–81.
- [6] Stöber, W. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // W. Stöber, A. Fink, E. Bohn. Journal of Colloid and Interface Science. – 1968. – V. 26. – I. 1. – P. 62–69.
- [7] Galbavy, E.S., Ram, K., Anastasio, C. 2-Nitrobenzaldehyde as a chemical actinometer for solution and ice photochemis-try. / E.S. K. Galbavy, Ram, C. Anastasio, // J. Photochem. Photobiol. – 2010. – V. 209. – P. 186–192.

RU/СПС MN100 – ЭФФЕКТИВНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ГИДРИРОВАНИЯ D-ГЛЮКОЗЫ ДО D-СОРБИТА

Григорьев М.Е.

*ФГБОУ ВПО «Тверской государственный технический университет», Россия,
г. Тверь. E-mail: GE.Max2015@yandex.ru.*

Рутениевые катализаторы находят широкое применения в гидрировании различных субстратов с целью получения промышленно значимых продуктов, таких как многоатомных спиртов – полиолов, циклогексанкарбонической кислоты, анилина и др. В связи с этим, значительный интерес представляют способы синтеза фармацевтических субстанций и полупродуктов.

Каталитическим гидрированием D-глюкозы получают сорбит. Он применяется не только как готовый продукт, но и используют в качестве субстрата для производства аскорбиновой кислоты, этиленгликоля, изосорбита [1–4].

Процесс гидрирования D-глюкозы происходит при участии гетерогенных катализаторов на основе Ru, Rh, Pd, Pt и др., наиболее активными из которых является рутениевые.

В данной работе был использован катализатор Ru/СПС MN100 с содержанием рутения 3 % мас. (ω). Он был получен путем внесения соли рутения в полимерную матрицу сверхсшитого полистирола СПС MN100 (содержит аминогруппы) с последующим формированием и закреплением рутений-содержащих частиц в порах полимера. Катализатор был восстановлен в токе водорода при атмосферном давлении при 300 °С и использован в гидрировании D-глюкозы до D-сорбита.

При гидрировании D-глюкозы в следующих условиях: концентрация водного раствора субстрата 0.4 моль/л, масса катализатора 400 мг, парциальное давление водорода ($p(\text{H}_2)$) 30 атм, температура (Т) 140 °С, нагрузка на катализатор (q) 170 грамм субстрата на грамм металла была получена зависимость конверсии D-глюкозы от времени проведения реакции (t) (рис. 1). На 60 мин конверсия (К) составила 89 % при 100 % селективности (S) по D-сорбиту.

Как видно из рисунка, полученная конверсионная кривая типична для процессов гидрирования моно- и дисахаридов на рутениевых катализаторах. Полученные экспериментальные данные были сведены в таблицу, в которой также приведены сведения по реакции гидрирования D-глюкозы на катализаторе Ni – Ru_{10:1} @PCS с содержанием рутения 1.9 % мас. и никеля – 12.7 % мас. [5].

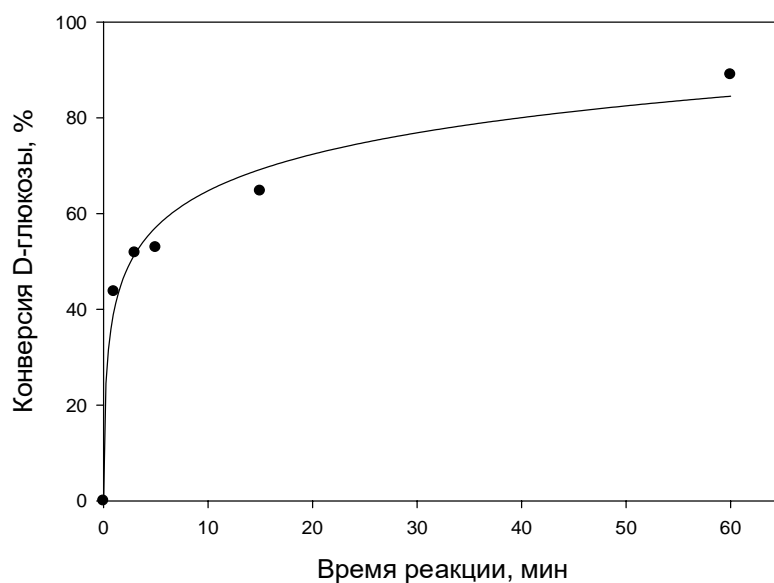


Рис. 1. Конверсии D-глюкозы от времени реакции

Таблица. – Экспериментальные данные по гидрированию D-глюкозы до D-сорбита

Катализатор	$\omega_{\text{D-глюкозы}}$, % мас.	ω , % мас.	T, °C	p(H ₂), атм	t, мин	q	K, %	S, %
Ru/СПС MN100	7.2	3.0	140	30	60	300.28	89	100
Ni – Ru _{10:1} @PCS	1.0	1.9	140	30	120	7.19	98	100

Как видно из таблицы каталитическое гидрирование глюкозы проходит со 100 % селективностью по целевому продукту – сорбиту. Катализатор Ru/СПС MN100 способен довести процесс до 100 % конверсии глюкозы за большее время, чем 60 мин. Несмотря на более высокое содержание в нем рутения по сравнению с Ni – Ru_{10:1} @PCS, Ru/СПС MN100 эффективно катализирует преобразование глюкозы в сорбит при ее значительной концентрации в растворе (7.2 % мас.). Большая разница в нагрузке на катализатор (в 293.09 грамм D-глюкозы на грамм металла) при сравнении данных каталитических систем связано с тем, что в Ni – Ru_{10:1} @PCS кроме рутения входит никель (12.7% мас.), который также обладает активностью в реакции гидрирования углеводов. Следует также отметить, что Ni в процессе реакции значительно подвержен личингу, чем более химически стойкий Ru. Поэтому, возможно предположить, что катализатор Ni – Ru_{10:1} @PCS не будет обладать высокой стабильностью. По данным статьи [5] при повторном гидрировании происходит постепенное уменьшение конверсии глюкозы, которое на 5 рецикле становится заметным.

Полученные данные и проведенное сравнение показывают, что синтезированный Ru/СПС MN100 способен эффективно проводить процесс гидрирования D-глюкозы до D-сорбита.

Литература

- [1] Bozell J.J., Petersen G.R. // Green Chemistry. 2010. №4. P. 539–554.
- [2] Fang T., Cai Y., Yang Q., Ogutu C.O., Liao L., Han Y. // Journal of the Science of Food and Agriculture. 2020. V.100. P.139–144.
- [3] Zhang W., Chen J., Chen Q., Wu H., Mu W. // Applied Microbiology and Biotechnology. 2020. V.104. P. 1–9.
- [4] Garcia B., Orozco-Saumell A., Lopez Granados M., Moreno J., Iglesias J. // ACS Sustainable Chemistry Engineering. 2021. V.9. P. 14857–14867.
- [5] Ran Xi, Yiwei Tang, Richard Lee Smith Jr., Xiaoning Liu // Green Energy and Environment. 2022. In Press.

АДСОРБЦИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА КРЕМНИЙОКСИУГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТАХ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ

Гришин И.С.¹, Смирнов Н.Н.¹, Смирнова Д.Н.²

¹ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, г. Иваново. E-mail: grish.in.03.97@gmail.com.

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Россия, г. Иваново.

В последнее время наметилась тенденция на постепенный переход от ископаемых источников энергии к возобновляемым, а также на использование декарбонизированных газов, в первую очередь водорода [1]. Выделяют три направления декарбонизации, связанных с технологиями получения водорода: электролиз воды, пиролиз и риформинг природного газа. Для промышленного получения водорода на данный момент отдают предпочтение процессу риформинга с дальнейшей паровой конверсией монооксида углерода. Важная проблема этой технологии – высокое содержание диоксида углерода в получаемой газовой смеси [2].

Для удаления CO₂ могут быть использованы абсорбция, адсорбция, мембранные и криогенные технологии [3]. В настоящее время в промышленности активно применяется абсорбция углекислого газа различными аминами и раствором поташа. Однако этот способ имеет ряд существенных недостатков: высокие энергетические затраты на регенерацию абсорбента, коррозия оборудования и потери абсорбента вследствие химической или термической деградации, особенно в случае использования аминов. По этой причине ведется активное изучение возможности применения других методов для поглощения двуокиси углерода.

Перспективной технологией для удаления CO₂ является адсорбция. Этот метод обладает высоким потенциалом в связи с высокой энергетиче-

ской эффективностью вкупе с относительно невысокими затратами на оборудование. Кроме того, в сравнении с абсорбцией углекислого газа аминами не происходит выделение токсичных и коррозионноактивных соединений. Установлено, что на эффективность адсорбции как метода улавливания CO_2 оказывает влияние ряд ключевых факторов: выбор адсорбента, способ его регенерации, а также конфигурация адсорбера. К выбору адсорбента предъявляются особые требования, среди которых селективность и адсорбционная емкость по отношению к CO_2 , скорость адсорбции/десорбции и т.д. Так, для поглощения CO_2 могут применяться активированные угли, цеолиты, диоксид кремния, модифицированный аминами, металлоорганические комплексы [4]. В современных установках короткоциклового адсорбции уже применяются активированные угли и цеолиты, производимые в промышленных масштабах. Тем не менее, эти адсорбенты восприимчивы к водяным парам и другим примесям, содержащимся в очищаемой газовой смеси, что приводит к снижению адсорбционной емкости по отношению к CO_2 [5]. В связи с этим разрабатываются новые адсорбционные системы, которые имеют специфическую пористую структуру и химию поверхности, обеспечивающие эффективное удаление диоксида углерода даже в присутствии примесей.

Новым классом адсорбентов для улавливания CO_2 могут стать кремнийоксиуглеродные композиты (SiOC). Эти материалы, основным компонентом которых являются оксикарбиды кремния, представляют собой продукты внедрения углерода в сетевую структуру силикатов. В этой сетевой структуре атомы кремния тетраэдрически связаны с атомами кислорода и углерода, формируя тем самым трехмерные ковалентные структуры с общей формулой $\text{SiO}_x\text{C}_{4-x}$. Так как лишь часть атомов углерода связана в указанных структурных единицах, присутствует также фаза сегрегированного sp^2 -гибридизированного углерода, который диспергирован в матрице SiOC . Благодаря такой структуре кремнийоксиуглеродные композиты обладают повышенной механической прочностью, термической и химической устойчивостью. Кроме того, такие материалы могут иметь развитую пористую структуру [6].

Таким образом, целью данной работы являлось исследование адсорбционной эффективности пористых кремнийоксиуглеродных композитов в процессе удаления диоксида углерода из газовых смесей.

Кремнийоксиуглеродные композиты получены посредством механической обработки нескольких смесей активированного угля и белой сажи с различным массовым соотношением в течение 15 минут в роликокольцевой вибромельнице. Образцы были проанализированы с использованием различных экспериментальных методов, среди которых ИК-спектроскопия, низкотемпературная адсорбция/десорбция азота, потенциометрическое титрование. Адсорбционную емкость по отношению к CO_2 оценивали посредством термопрограммируемой десорбции.

Кремнийоксиуглеродные композиты, синтезированные механохимически, обладают микро-мезопористой структурой, параметры которой можно регулировать, изменяя состав исходной смеси, подвергаемой механической обработке. Так, было показано, что при небольших концентрациях белой сажи, существенную долю в объеме пор занимают микропоры. При дальнейшем увеличении концентрации белой сажи получаемые композиты становятся в значительной степени мезопористыми. Исследования адсорбционной эффективности кремнийоксиуглеродных композитов при поглощении диоксида углерода показали, что с ростом массовой доли белой сажи в исходной смеси имеется тенденция к увеличению их адсорбционной емкости. Ключевым фактором в данном случае является химия поверхности композитных материалов, которая при высоком содержании белой сажи представлена в основном различными силанолами. Между этими группами и молекулами диоксида углерода возможно формирование слабой связи, что подтверждено данными ИК-спектроскопии.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Литература:

- [1] Jacobson M.Z. // Energy & Environmental Science. 2009. Vol. 2. P. 148-173.
- [2] Nikolaidis P., Poullikkas A. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017. Vol. 67. P. 597–611.
- [3] Li B., Duan Y., Luebke D., Morreale B. // Applied Energy. 2013. Vol. 102. P. 1439–1447.
- [4] Siegelman R.L., Kim E.J., Long J.R. // Nature Materials. 2021. Vol. 20. P. 1060–1072.
- [5] Raganati F., Chirone R., Ammendola P. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2020. Vol. 59. P. 3593–3605.
- [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.

МЕЖРЕГИОНАЛЬНАЯ И МЕЖДИСЦИПЛИНАРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ ГЕКСАДЕКАНА

Губайдуллин И.М.

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Россия, г. Уфа.

E-mail: irekmars@mail.ru.

Работа посвящена организации междисциплинарной работы Института нефтехимии и катализа (ИНК) УФИЦ РАН (г. Уфа, Республика Башкортостан) и Института прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН (г. Москва) по улучшения низкотемпературных свойств дизельного топлива методами суперкомпьютерного моделирования процесса селективной гидроизомеризации (изодепарафинизации) в присутствии бифункциональных катализаторов на основе среднепористых алюмосиликатных (ZSM-23) и силико-алюмофосфатны (SAPO-11) молекулярных сит с одномерной канальной пористой структурой.

В одном из своих последних работ, член-корреспондент Российской академии наук, Михаил Гаврилович Слинько писал: «...разработка катализатора и процесса должна включать проведение экспериментальных исследований, используя АСНИ (автоматизированная система научных исследований), включающие натурный и вычислительный эксперименты, математическое моделирование реакций, процессов и информационно-вычислительный комплекс для проектирования каталитических процессов и реакторов. Такой подход позволит сократить разрыв от поисковых работ по изысканию новых катализаторов и созданию каталитических процессов до их внедрения» [1].

За прошедшие 15 лет с публикацией работы М.Г. Слинько, появились новые подходы по реализации натуральных каталитических экспериментов [2]. Проведение большого объема испытаний по подбору оптимального состава катализатора приближенных к реально предполагаемым условиям эксплуатации, требует много усилий и ресурсов. Облегчить данную задачу и ускорить её решения может детальная математическая модель процесса способная учитывать особенности и свойства конкретного образца катализатора.

По М.Г. Слинько [3], на первом (молекулярном) уровне иерархических математических методов моделирования (ИМММ) необходимо решать термодинамические и кинетические задачи. Ежедневный, постоянный контакт в ИНК УФИЦ РАН между сотрудниками лаборатории приготовления

катализаторов и математической химии позволяет построить адекватные кинетические модели за короткий срок. В ходе внутриинститутских циклах проведения многочисленных натуральных и вычислительных экспериментов была построена предварительная кинетическая модель гидроизмеризации гексадекана [4]. Рассчитанные концентрации гексадекана и изо-гексадекана, побочных продуктов по восстановленным кинетическим параметрам описывают экспериментальные данные в пределах погрешности эксперимента.

Разработанная кинетическая модель является существенной частью математического моделирования течения углеводородного флюида в проточном химическом реакторе со слоем катализатора (вторая и третьи уровни ИМММ) [5]. Многомасштабные математические модели, новые численные методы и алгоритмы расчета процессов получения органических топлив с заданными свойствами позволит воспроизвести реальные трехмерные геометрии установок, в том числе промышленных.

Существенной новизной совместных работ, в добавок к разработанным М.Г. Слинко АСНИ и ИМММ, является использование технологии параллельных вычислений и создание компьютерных платформ для удаленного коллективного использования отечественных программных комплексов в реальном, параллельном режиме проведения натуральных химико-технологических и вычислительных экспериментов [6]. Рассмотрены проблемы использования комплексных многомасштабных моделей и методов для решения прикладных проблем в нефтехимической отрасли посредством веб-лабораторий. Предложен общий подход построения и технологический стек цифровой платформы суперкомпьютерного моделирования химических процессов.

Таким образом, межрегиональный и междисциплинарный подход с полным, грамотным сочетанием независимых возможностей каждой организации, каждой школы, позволило, за короткий срок провести важные исследования по разработке новых, конкурентно способных катализаторов изодепарафинизации.

В планах развития совместного сотрудничества двух коллективов – ИНК УФИЦ РАН и Института прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН стоят вопросы масштабирования разработанных суперкомпьютерных математических моделей и информационно-вычислительных аналитических систем [7] для исследования важных промышленных заводских процессов и аппаратов химической технологии. Конкретно, совместно с коллегами из ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов».

Литература

- [1] Слинко М.Г. // Катализ в промышленности. 2007. № 1. С. 3–8.
- [2] Зайнуллин Р.З., Аглиуллин М.Р., Губайдуллин И.М., Малунов А.И. Куватова Р.З. // Материалы VII Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы

- теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». 28 июня – 1 июля 2023 года. Россия. Владимирская область, г. Суздаль.
- [3] Слинко М.Г. // Теоретические основы химической технологии. 2007. Т. 41. № 1. С. 16–34.
- [4] Коледина К.Ф., Зайнуллин Р.З., Губайдуллин И.М., Мугаллимова Р.С // Материалы VII Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». 28 июня – 1 июля 2023 года. Россия. Владимирская область, г. Суздаль.
- [5] Поляков С.В., Подрыга В.О., Тарасов Н.И. // Материалы VII Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». 28 июня – 1 июля 2023 года. Россия. Владимирская область, г. Суздаль.
- [6] Тарасов Н.И., Поляков С.В., Подрыга В.О.// Материалы VII Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». 28 июня – 1 июля 2023 года. Россия. Владимирская область, г. Суздаль.
- [7] Губайдуллин И.М., Коледина К.Ф., Спивак С.И //Химическая промышленность сегодня. 2014. № 11. С. 18–27.

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Гуль О.О., Поликарпова П.Д., Акопян А.В., Анисимов А.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Россия, г. Москва. E-mail: lesi00gul@gmail.com.

В связи с активным потреблением углеводородного топлива в мире, окружающая среда подвержена влиянию оксида серы и азота. Наличие серы в топливе может стать причиной коррозии оборудования, загрязнения атмосферы, образования кислотных дождей, способных нанести серьезный урон экологии и здоровью людей [1].

Существуют различные варианты удаления соединений серы такие как адсорбция, абсорбция, экстракция, окисление и биологические методы. Процесс окисления сероорганических соединений привлекает наибольшее внимание благодаря мягким условиям реакций и высокой селективности, в то время как традиционно используемая гидроочистка проводится в жестких условиях и в присутствии дорогостоящих катализаторов [2].

Монометаллические гетерогенные катализаторы, получившие широкое распространение в окислительном обессеривании нефтяных фракций в основном, используются для повышения эффективности окислителя. Однако этот процесс ограничен использованием только одного металла в составе

катализатора [3]. Биметаллические катализаторы могут реализовывать два разных механизма реакции окисления.

В настоящем докладе представлен синтез биметаллических гетерогенных катализаторов способных реализовать два разных механизма реакции: образование пероксокомплексов оксидом молибдена и радикалов $\bullet\text{OH}$, $\text{O}_2\bullet^-$ оксидом железа в присутствии пероксида водорода. Было исследовано влияния количества железа на активность катализатора в процессе окисления сернистых соединений нефтяного происхождения. Доказано, что небольшая добавка железа позволяет снизить количество окислителя пероксида водорода. Соответственно, процесс становится более привлекательным для промышленности за счет большей безопасности и дешевизны. Большая площадь поверхности носителя, также обеспечивающая высокую активность катализатора подтверждена методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Было оценено влияние основных параметров окисления (время реакции, температура, состав и количество катализатора, количество окислителя) на конверсию ДБТ как компонента модельной смеси. Подобраны оптимальные условия полного окисления ДБТ в ДБТ-сульфон: катализатор FeMo/SBA-15 содержащий 0.05 мас. % железа и 5 мас. % молибдена, 30 минут реакции при мольном соотношении $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 2:1$ и 60 °С. Синтезированный катализатор может быть применен в реакции окисления модельной смеси на основе ДБТ не менее 5 раз без значительной потери активности.

Литература

- [1] Kargar H., Ghahramaninezhad, M., Shahrak, M. N., Balula, S. S. // Microporous Mesoporous Materials. 2021. Vol. 317, № January. P. 1–9.
- [2] Liu F. Yu, J., Qazi, A.B., Zhang, L., Liu, X. // Environmental Science & Technology. 2021. Vol. 55, № 3. P. 1419–1435.
- [3] Bakar W. A. W. A., Ali R., Kadir A. A. A., Mokhtar W. N. A. W. // Fuel Processing Technology. 2012. V. 101. P. 78–84.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЕСТРУКЦИИ 2,4-ДИХЛОРФЕНОЛА В ПЛАЗМЕННО- КАТАЛИТИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

Гусев Г.И., Гуцин А.А., Гордина Н.Е., Бабурина Е.М., Севергина Е.С.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, г. Иваново. E-mail: grisha.gusev.05@mail.ru.

В последние годы отечественные и зарубежные исследователи уделяют внимание технологиям очистки воды от хлорорганических соединений,

основанным на передовых окислительных процессах, а также методам химии высоких энергий (например, плазменные процессы [1–6]). Существует ряд публикаций по изучению разложения хлорфенолов в диэлектрическом барьерном разряде (ДБР) [1–6], в которых приводятся не только кинетические данные, но и основные продукты разложения [1–2].

Качественно новым направлением в плазмохимических системах защиты окружающей среды, позволяющим существенно интенсифицировать процессы разложения органических соединений и снизить энергозатраты, является применение совмещенных плазменно-каталитических процессов (СПКП) [5-6]. Поэтому, изучение кинетики трансформации органических соединений (на примере 2,4-дихлорфенола (2,4-ДХФ), растворенного в воде) под действием ДБР и в СПКП является актуальным. Одними из катализаторов, которые можно использовать в данных процессах, являются катализаторы на основе циркония [6].

Начальная концентрация 2,4-ДХФ в воде во всех опытах составляла 100 мг/л. Расход модельного раствора варьировался в пределах 0.1–0.5 мл/с. Схема экспериментальной установки для обработки водных растворов в плазме диэлектрического барьерного разряда представлена в [5], основным элементом которой являлся реактор диэлектрического барьерного разряда. В качестве плазмообразующего газа использовался технический кислород, расход газа во всех опытах составлял 8.3 мл/с. Барьерный разряд возбуждался от высоковольтного трансформатора. Среднеквадратичное значение напряжения в экспериментах составляло 16.5 кВ. При этом ток разряда составлял 13 мА. Частота напряжения, приложенного к электродам, составляла 800 Гц [5]. Входная мощность составляла 8.6 Вт/см³ и определялась как мощность, прикладываемая к 1 см³ разрядной зоны. Время контакта с разрядной зоной реактора τ_k изменялось в диапазоне приблизительно 1.2–2.42 с. Концентрация 2,4-дихлорфенола в водных растворах до и после обработки определялась методом газожидкостной хроматографии с использованием хроматографа Хроматэк 5000.2. [7].

При обработке кинетических кривых деструкции 2,4-ДХФ в водных растворах в ДБР использовалось уравнение неразрывности плотности потока в цилиндрических координатах [24]:

$$C_k = C_n \cdot \exp(-K \cdot t_k) \quad (1)$$

где C_n – концентрация 2,4-ДХФ на входе в реактор, мкмоль/л, C_k – концентрация 2,4-ДХФ на выходе из реактора, мкмоль/л, τ_k – эффективная константа скорости разложения, с⁻¹.

Энергетическая эффективность процесса разложения 2,4-ДХФ оценивалась по формулам скорости (6), и энергетическому выходу на разложение 1 молекулы 2,4-ДХФ на 100 эВ введенной энергии (3) соответственно:

$$W_D = K \cdot C_n \cdot \exp(-1) \quad (2)$$

$$q = \frac{Q \times C_n \times 0.63 \times N_{Av} \times 1.6 \times 10^{-19} \times 100}{P}, \quad (3)$$

где Q – расход модельного раствора, подаваемого на очистку, (л/с), необходимый для требуемой степени удаления загрязнителя; N_{Av} – число Авогадро, 1.6×10^{-19} – заряд электрона (Кл), P – мощность, вкладываемая в разряд, (Вт), C_n – начальная концентрация вещества, подаваемого с раствором (мкмоль/л).

Экспериментальные результаты были обработаны по кинетическому закону первого порядка ($R^2 > 0,97$), по которому были определены эффективные константы ($0,36 \pm 0,04$) и ($0,51 \pm 0,03$) с^{-1} и скорости разложения 2,4-ДХФ (106 и 123 мкмоль/л·с) при обработке модельных растворов без катализатора и с вермикулитом + Zr 5 % соответственно, а энергетические затраты – 0,012 и 0,017 молекул/100 эВ.

Таким образом, использование вермикулита + Zr 5 % увеличивает как степень разложения (с 60 до 80 %) при одинаковых параметрах обработки (рис. 1)), так и скорости, и энергетические вклады в процесс деструкции, несмотря на то, что катализатор занимает не более 15 % объема разрядной зоны реактора. Этот факт может быть объяснён тем, что катализатор за счет активной развитой поверхности предварительно сорбирует молекулы загрязнителя (размер молекул которого составляет 6 Å [43] и хорошо коррелирует с размерами пор активированного вермикулита), что приводит к росту времени контакта 2,4-ДХФ с активными частицами плазмы, увеличивая эффективность окислительных процессов.

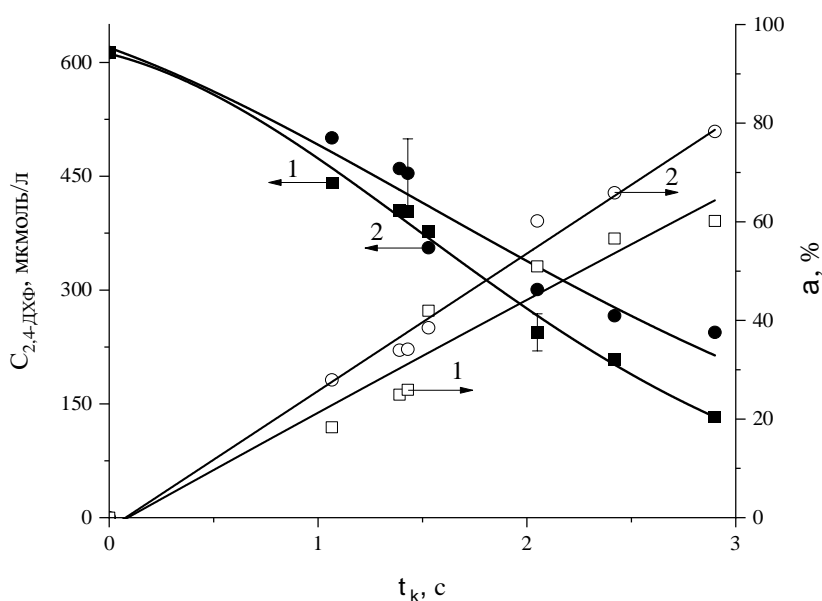


Рис. 1. Изменение концентрации 2,4-ДХФ от времени обработки в ДБР (1 – без катализатора, 2 – в присутствии вермикулита+Zr 5 %)

Следует отметить, что при обработке водных растворов в СПКП наблюдалось также увеличение степени минерализации исходного соединения, что подтверждается как снижением в системе после обработки содержания общего органического углерода, так и увеличением концентрации диоксида углерода на выходе из реактора в газовой фазе.

Деструкция 2,4-ДХФ протекает через образование хинонов, за счет замещения атома хлора группой ОН, при этом замещение С1 на фенольную ОН-группу происходит одновременно с образованием хлоркатехинов [3]. В нашем случае результаты хромато-масс-спектрометрии показали отсутствие подобных соединений.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема №FZZW-2020-0010) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671). Работа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (МК-3784.2022.1.3).

Литература

- [1] Li S., Ma X., Liu L., Cao X. Degradation of 2, 4-dichlorophenol in wastewater by low temperature plasma coupled with TiO₂ photocatalysis // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5. – N 3. – P. 1902–1909.
- [2] Lee H.-C., In J.-H., Kim J.-H., Hwang K.-Y., Lee C.-H. Kinetic analysis for decomposition of 2, 4-dichlorophenol by supercritical water oxidation // Korean J. Chem. Eng. – 2005. – Vol. 22. – N 6. – P. 882–888.
- [3] Gushchin A.A., Grinevich V.I., Shulyk V.Y., Kvitkova E.Y., Rybkin V.V. Destruction kinetics of 2,4 dichlorophenol aqueous solutions in an atmospheric pressure dielectric barrier discharge in oxygen // Plasma Chem. Plasma Process. – 2018. – Vol. 38. – N 1. – P. 123–134.
- [4] Lu N., Li J., Wang X., Wang T., Wu Y. Application of double-dielectric barrier discharge plasma for removal of pentachlorophenol from wastewater coupling with activated carbon adsorption and simultaneous regeneration // Plasma Chem. Plasma Process. – 2012. – Vol. 32. – N 1. – P. 109–121.
- [5] Butman M.F. et al. Synergistic Effect of Dielectric Barrier Discharge Plasma and TiO₂-Pillared Montmorillonite on the Degradation of Rhodamine B in an Aqueous Solution // Catalysts. – 2020. – Vol. 10. – N. 4. – P. 359.
- [6] Mechanochemical and plasmachemical processing in the synthesis of catalytic systems based on vermiculite and zirconium oxychloride / N. E. Gordina, A. A. Melnikov, G. I. Gusev [et al.] // ChemChemTech. – 2022. – Vol. 65. – No 5. – P. 43–57. 10.6060/ivkkt.20226505.6612.
- [7] ГОСТ Р 51209-98. Вода питьевая. Метод определения содержания хлорорганических пестицидов газожидкостной хроматографией. Минздрав России. 1998. – 12 с.

АДСОРБЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ ИЗ ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОРБЕНТА МАРКИ ЦТР СОРБ

Гусев Г.И., Гущин А.А., Гриневич В.И., Кипина Е.В., Шмелева Е.С.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, г. Иваново. E-mail: grisha.gusev.05@mail.ru.

Критерием загрязненности сточных вод при сбросе красителей в водоемы является ухудшение качества природных вод вследствие изменения их органолептических свойств, появления вредных веществ для человека, животных, птиц, кормовых и промысловых организмов, а также нарушение процесса самоочищения и санитарного режима поверхностных источников. Содержание загрязнений в сточных водах меховой промышленности столь велико, что в случае поступления последних в водный объект может вызвать необратимые процессы, включая полное разрушение в сложившейся экосистеме [1]. Кроме того, увеличение минерализации вследствие поступления красителей, может угнетать биохимическую жизнь в водоеме. Показано, что красители при концентрации более 0,1 мг/дм³ влияют на кислородный режим воды и особенно на процессы аммонификации и нитрификации в воде [2].

Наиболее перспективными являются физико–химические методы и сорбционные методы очистки сточных вод текстильных предприятий [3–5]. Однако, сорбционные характеристики сорбентов в отношении к красителям изучены недостаточно, что существенно сдерживает использования этого метода в реальных системах очистки. Поэтому, целью данной работы являлось исследование закономерностей процесса сорбции красителей из водных растворов на силикатном сорбенте – цеолите марки ЦТР Сорб.

Контроль красителей, в качестве которых использовались ледерос С-2 и метиленовый синий (МС), осуществлялся с использованием спектрофотометра «UNICO, мод. 2804» по поглощению излучения на длине волны 517 нм и 663 нм соответственно.

Сорбционная ёмкость сорбента рассчитывалась по формуле [6]:

$$J = \frac{V_0 \times (C - C_0)}{m}, \text{ мг/г} \quad (1)$$

где: J – сорбционная ёмкость сорбента, мг/г, V₀ – объём пробы модельного раствора, пропущенного через сорбент, л; C₀ и C – начальная и конечная концентрации вещества соответственно, мг/л; m – масса образца сорбента, г.

Максимальная сорбционная емкость ЦТР Сорб (цеолита) составила 32,5 мг/г по МС и 3 мг/г по ледеросу.

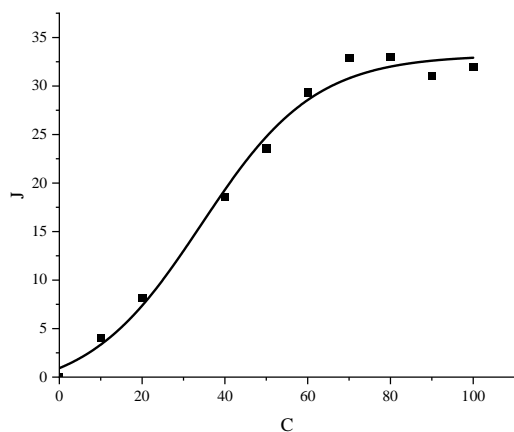


Рис. 1. Зависимость сорбционной емкости цеолита от начальной концентрации красителя МС

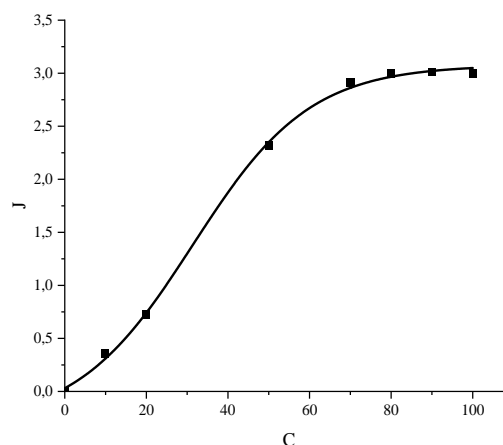


Рис. 2. Зависимость сорбционной емкости цеолита от начальной концентрации красителя ледероса

Максимальная степень очистки составила 92 % при очистке воды от МС и 52 % по ледеросу. При увеличении времени адсорбции от 5 до 15 минут сорбционная емкость всех сорбентов меняется незначительно, поэтому оптимальным временем контакта раствора с адсорбентом можно считать 5 минут. При увеличении концентрации ледероса в растворе, сорбционная емкость ЦТР Сорб растет, однако эффективность очистки остается на постоянном уровне (50–55 %).

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). Работа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (МК-3784.2022.1.3).

Литература

- [1] Васильев Г.В., Водное хозяйство и очистка сточных вод предприятий текстильной промышленности / Г.В. Васильев, Ю.М. Ласков, Е.Г. Васильева. – М.: Легкая индустрия, 1976. – 224 с.
- [2] Ливчак И.Ф., Воронов Ю.Ф. Охрана окружающей среды. – М.: Колос, 1995. – 165 с.
- [3] Бокиев Б.Р., Абдукадыров Д.А., Бадалов А.Б., Хомидов Б.О. Технологический процесс очистки сточных вод текстильной промышленности от краски // Вестник Таджикского государственного национального университета. 2008. № 1 (49). С. 154.
- [4] Гелес И.С., Понькина Н.А., Литвинова В.Б. Изучение возможности эффективной очистки сточных вод от катионов красителей с использованием гидролизного лигнина // Химия и технология воды. 1990. Т. 12. №8. С. 706.
- [5] Тарасов Ю.И., Дорошенко В.Е., Руденко В.М. Иванова В.Г. Адсорбция анионных красителей на угольно-минеральных сорбентах (УМС) // Химия и технология воды. 1988. Т. 10. №4. С. 315.
- [6] Гусев Г.И. и др. Адсорбция 2, 4-дихлорфенола и фенола из водных растворов силикатным адсорбентом // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95. – №. 2. – С. 279–284.

НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ КИСЛОРОДСОДЕР- ЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ЖИДКИХ ФРАКЦИЯХ ОКСИКРЕКИНИГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Гусейнова Э.А.

Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности (АГУНП), г. Баку, Азербайджан. E-mail: elvira_huseynova@mail.ru.

Несомненный научный и практический интерес вызывает исследование влияние кислорода на кинетику образования кислородсодержащих соединений (КСС) в процессе окислительного каталитического крекинга (оксикрекинга) вакуумного газойля в присутствии цеолитсодержащего катализатора ОМНИКАТ-210.

На рисунке приведены кинетические кривые накопления фракций КСС во фракциях C_1-C_4 , C_5-C_9 , $C_{17}-C_{21}$, $C_{13}-C_{16}$, $C_{17}-C_{21}$ и $C_{22}-C_{30}$ (т.к. во фракциях $C_{31}-C_{35}$ и $C_{36}-C_{40}$ КСС обнаружены не были, то они не представлены). Концентрационная кривая фракции C_1-C_4 в первые 600 сек имеет практически линейный характер. Для всех остальных с момента начала процесса и до 900 сек получена кажущаяся прямая, которая в действительности представляет собой плавный рост концентрации (только у КСС фракции C_5-C_9 наблюдался небольшой максимум при 600 сек), которые имеют S-образный вид параболических зависимостей. Спустя 900 сек. начинается период практически экспоненциального роста концентрации КСС во фракциях C_5-C_{30} , что указывает на наличие отчетливо выраженного периода индукции.

Концентрация C_1-C_4 достигает своего максимума раньше (900 сек), чем заканчивается прирост концентрации у остальных фракций (1800 сек). У фракции C_5-C_9 в течении периода индукции также наблюдалось слабое увеличение концентрации при 600 сек (период быстрого присоединения кислорода), а затем ее падение. Этот факт свидетельствует о том, что КСС фракций C_1-C_4 и C_5-C_9 являются активными промежуточными соединениями образования КСС в прочих фракциях, а сам процесс их образования идет по цепному механизму: во фракции C_1-C_4 и C_5-C_9 по цепному неразветвленному механизму (для C_5-C_9 справедливо от начала процесса до 600 сек), а для $C_{10}-C_{30}$ – по цепному с вырожденным разветвлением.

В таблице представлены сравнительные данные средней и истинной наблюдаемой скорости образования КСС, которые были получены на основе экспериментальных данных. Согласие результатов довольно хорошее. Видно, что средняя скорость реакции образования КСС в продуктах оксикрекинга в течении 600 сек (период τ_2 и τ_2) лимитируется скоростью окисления фракции $C_{10}-C_{12}$, в последующие 300 сек (период τ_3) – окисле-

ния фракции C_5 - C_9 (в этот период меняется направление/механизм образования КСС в этой фракции), а далее – фракции C_1 - C_4 . Смена знака значения скорости образования КСС фракций C_{10} - C_{12} , C_{17} - C_{21} в период τ_2 , в C_5 - C_9 – в τ_3 , в τ_4 – у 4-х фракций, начиная от C_1 до C_{16} , а в τ_5 – во всех отмеченных фракций на отрицательное, свидетельствует о том, что, вероятно, данные продукты становятся в этот период процесса промежуточными, что подтверждает выше выдвинутый тезис о механизмах образования КСС.

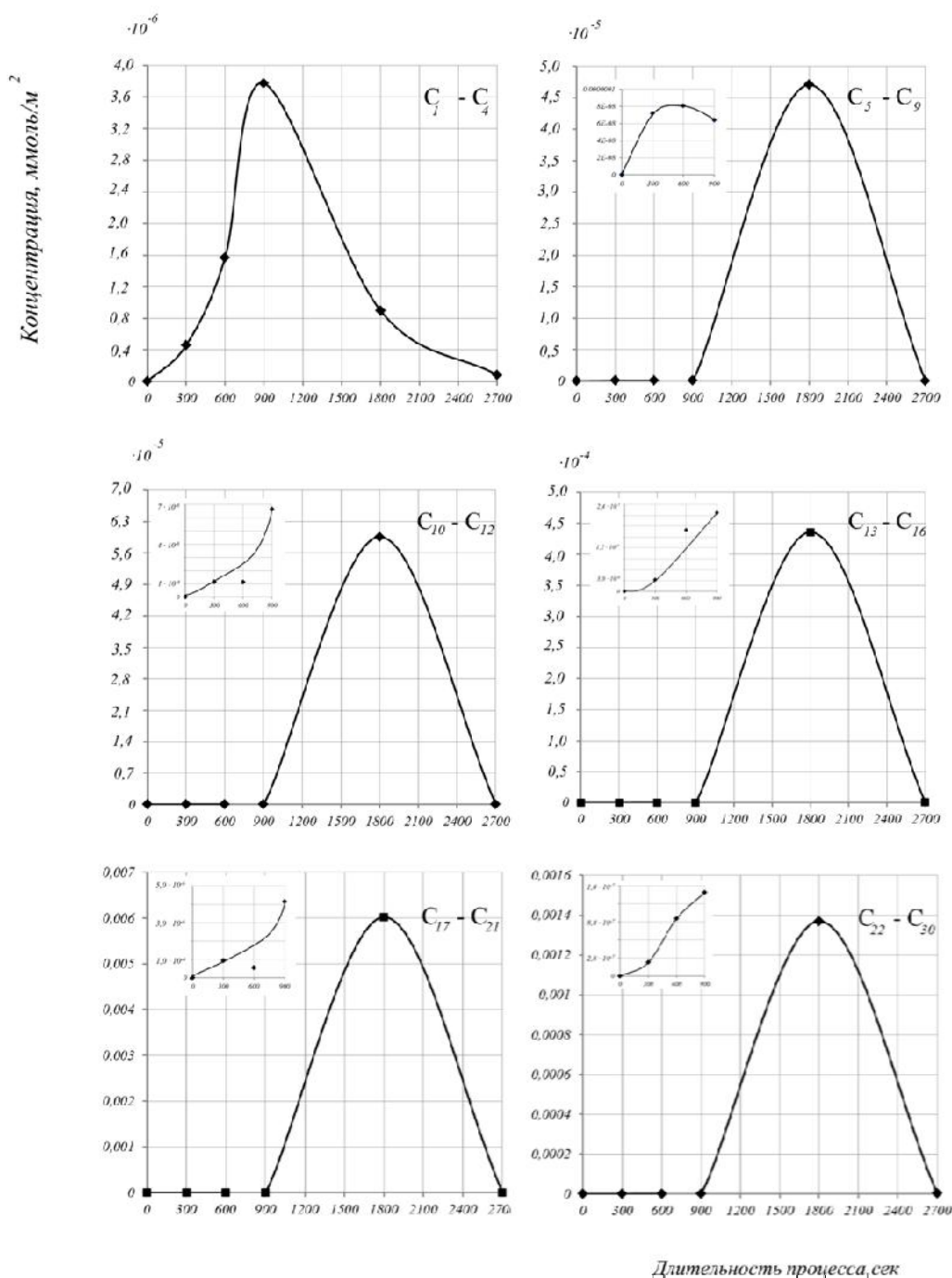


Рис. Кинетические кривые накопления КСС во фракциях C_1 - C_{30} в процессе оксикрекинга ВГ.

Условия процесса: температура 500 °С; степень окисления 1 %; время контакта 2.7 с

Таблица. Зависимость наблюдаемой скорости образования КСС в процессе окискрекинга ВГ от времени реакции

Фракция	Скорость реакции, w , ммоль/м ² ·сек в период времени				
	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	τ_5
	0–300 сек	300–600 сек	600–900 сек	900–1800 сек	1800–2700 сек
Средняя					
C ₁ -C ₄	$1,53 \cdot 10^{-9}$	$3,70 \cdot 10^{-9}$	$7,34 \cdot 10^{-9}$	$-3,20 \cdot 10^{-9}$	$-9 \cdot 10^{-10}$
C ₅ -C ₉	$2,38 \cdot 10^{-10}$	$3,08 \cdot 10^{-11}$	$-5,60 \cdot 10^{-11}$	$-5,22 \cdot 10^{-8}$	$-5,2 \cdot 10^{-8}$
C ₁₀ -C ₁₂	$3,88 \cdot 10^{-11}$	$-9,19 \cdot 10^{-13}$	$1,84 \cdot 10^{-10}$	$-6,62 \cdot 10^{-8}$	$-6,6 \cdot 10^{-8}$
C ₁₃ -C ₁₆	$1,08 \cdot 10^{-10}$	$4,57 \cdot 10^{-10}$	$1,59 \cdot 10^{-10}$	$-4,84 \cdot 10^{-7}$	$-4,8 \cdot 10^{-7}$
C ₁₇ -C ₂₁	$3,09 \cdot 10^{-9}$	$-1,28 \cdot 10^{-9}$	$1,20 \cdot 10^{-8}$	$6,69 \cdot 10^{-6}$	$-6,7 \cdot 10^{-6}$
C ₂₂ -C ₃₀	$7,05 \cdot 10^{-10}$	$2,262 \cdot 10^{-9}$	$1,36 \cdot 10^{-9}$	$1,52 \cdot 10^{-6}$	$-1,5 \cdot 10^{-6}$
Истинная					
C ₁ -C ₄	$2,2 \cdot 10^{-9}$	$4,89 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-10}$	$-2 \cdot 10^{-9}$	$-8 \cdot 10^{-10}$
C ₅ -C ₉	$3,3 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$	$-4,9 \cdot 10^{-11}$	$-2,8 \cdot 10^{-9}$	$-6,7 \cdot 10^{-8}$
C ₁₀ -C ₁₂	$-3,1 \cdot 10^{-9}$	$-7,8 \cdot 10^{-11}$	$2,3 \cdot 10^{-10}$	$-6,0 \cdot 10^{-8}$	$-9,3 \cdot 10^{-8}$
C ₁₃ -C ₁₆	$6 \cdot 10^{-10}$	$3,3 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-11}$	$2,37 \cdot 10^{-8}$	$-5,7 \cdot 10^{-7}$
C ₁₇ -C ₂₁	$-3,3 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$-8,3 \cdot 10^{-6}$
C ₂₂ -C ₃₀	$3 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$-2 \cdot 10^{-5}$

Наибольшую истинную скорость образования КСС в целевых фракциях проявляет фракция C₁₇-C₂₁ (за исключением начального периода τ_1 , – когда это C₁-C₄). В период τ_4 истинная скорость образования КСС во фракции C₂₂-C₃₀ выше, чем в целевых. Данный факт, вероятно, связан с интенсификацией процесса накопления КСС в высокомолекулярных, в том числе продуктах уплотнения, с увеличением длительности процесса окискрекинга.

Литература

- [1] Guseinova E.A., Adzhamov K.Yu., Safarova S.R. Kinetic parameters of formation of oxygen-containing compounds in the vacuum gas oil oxycracking process // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, volume 129, pages 925–939(2020) <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01725-8>.
- [2] 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, 131, pages 57–74(2020) <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01831-7>.

АДСОРБЦИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ НА КРИСТАЛЛАХ С СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИРАЛЬНОСТЬЮ

Гуськов В.Ю.

*Уфимский университет науки и технологий, Россия, г. Уфа.
E-mail: guscov@mail.ru.*

Проблема распознавания энантиомеров в условиях адсорбции и хроматографии остаётся актуальной по причине недостаточно высокой энантиоселективности, особенно при высоких концентрациях разделяемых веществ. При этом потенциал классических хиральных селекторов с молекулярной хиральностью практически исчерпан. Поэтому важен поиск энантиоселективных адсорбентов, основанных на новых принципах хирального распознавания. В качестве таковых представляют интерес энантиоморфные кристаллы, а также их двумерные аналоги. Такие надмолекулярные структуры могут не обладать хиральностью на уровне отдельных молекул, но характеризуются наличием супрамолекулярной хиральности. Однако распознавание и разделение энантиомеров на таких поверхностях практически не изучено.

Анализ изотерм адсорбции энантиомеров на адсорбентах на основе 2D- и 3D-энантиоморфных кристаллов, а также результатов MD-моделирования позволил установить, что распознавание оптических изомеров происходит в нелинейной области изотермы. Установлено, что для проявления энантиоселективности адсорбированные молекулы должны терять 3 поступательные степени свободы, то есть, адсорбция должна быть локализованной. Также, концентрация молекул адсорбата на поверхности кристаллов должна быть достаточной для латеральных взаимодействий адсорбат-адсорбат и формирования упорядоченного слоя молекул энантиомера. При формировании второго слоя адсорбата энантиоселективность исчезает, так как второй и последующие слои взаимодействуют уже не с поверхностью энантиоморфного кристалла, а со слоем адсорбата. В случае начала формирования второго слоя до завершения формирования первого (изотермы III типа по БЭТ) наблюдается меньшая энантиоселективность, вплоть до полного её исчезновения.

Трансфер хиральности от поверхности в процессах разделения происходит не к отдельной молекуле адсорбата, а к объекту того же уровня иерархии – слою локализовано адсорбированных молекул. По этой причине разделение энантиомеров на таких адсорбентах возможно только при высокой степени заполнения поверхности. Нижняя граница способности к хиральному распознаванию находится в точке начала отклонения изотермы адсорбции от линейной; верхняя граница лежит при $\theta \approx 2$. Нижняя граница может лежать выше при наличии конкурентной адсорбции.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-10079)1.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСТРУКЦИИ ФЕНОЛА В ПЛАЗМЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Гущин А.А., Гриневич В.И., Кипина Е.В., Скалова А.В., Гусев Г.И.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, Иваново, grisha.gusev.05@mail.ru.

Разработка методов и технологий удаления подобных соединений, которые должны отвечать современным требованиям – является актуальной задачей. Качественно новым направлением в плазмохимических системах защиты окружающей среды, позволяющим существенно интенсифицировать процессы разложения органических соединений и снизить энергозатраты, является применение совмещенных плазменно-каталитических процессов (СПКП) [1, 2]. Поэтому, изучение кинетики трансформации органических соединений (на примере фенола, растворенного в воде) под действием ДБР и в совмещенных плазменно-каталитических процессах является актуальным. В качестве катализаторов в работе использовался диоксид титана, нанесенный на углеродное волокно.

Начальная концентрация фенола в воде во всех опытах составляла 100 мг/л. Расход модельного раствора варьировался в пределах 0.1–0.5 мл/с. Схема экспериментальной установки для обработки водных растворов фенола в плазме диэлектрического барьерного разряда представлена в [3], основным элементом которой являлся реактор диэлектрического барьерного разряда. В качестве плазмообразующего газа использовался технический кислород, расход газа во всех опытах составлял 8.3 мл/с. Барьерный разряд возбуждался от высоковольтного трансформатора. Среднеквадратичное значение напряжения в экспериментах составляло 16.5 кВ. При этом ток разряда составлял 13 мА. Частота напряжения, приложенного к электродам, составляла 800 Гц [4]. Входная мощность составляла 8.6 Вт/см³ и определялась как мощность, прикладываемая к 1 см³ разрядной зоны. Время контакта с разрядной зоной реактора τ_k изменялось в диапазоне приблизительно 1.2–2.42 с. Концентрация фенола в водных растворах до и после обработки определялась флуориметрическим методом [5].

Кинетические кривые деструкции фенола были обработаны в соответствии с соотношением, которое было применено в работе [3] и справедливо для реактора идеального вытеснения:

$$n_k = n_n \cdot \exp(-K \cdot t_r) \quad (1)$$

где n_n – концентрация фенола на входе в реактор, мкмоль/л, n_k – концентрация фенола на выходе из реактора, мкмоль/л, K – эффективная константа скорости разложения, с⁻¹.

Кинетические кривые (рис. 1) удовлетворительно описываются уравнениями псевдопервого порядка с эффективными константами скоростей (0.44 ± 0.1) и $(1.13 \pm 0.11) \text{ с}^{-1}$ при обработке модельных растворов без катализатора и с TiO_2 соответственно. Скорости и энергетические затраты разложения фенола были оценены для времени контакта раствора с зоной плазмы $\tau_k = \text{К}^{-1}$, как предложено в работе [4].

Скорости процесса разложения составили $1383.65 \text{ мкмоль/л}\cdot\text{с}$ с TiO_2 и $537.29 \text{ мкмоль/л}\cdot\text{с}$ без катализатора, а энергетические затраты – 0.074 и $0.029 \text{ молекул/100 эВ}$ при обработке модельных растворов с катализатором в разрядной зоне и без него соответственно. Таким образом, использование TiO_2 увеличивает как степень разложения (с 70 до 91 % при заданных параметрах обработки), так и скорости, и энергетические вклады в процесс деструкции.

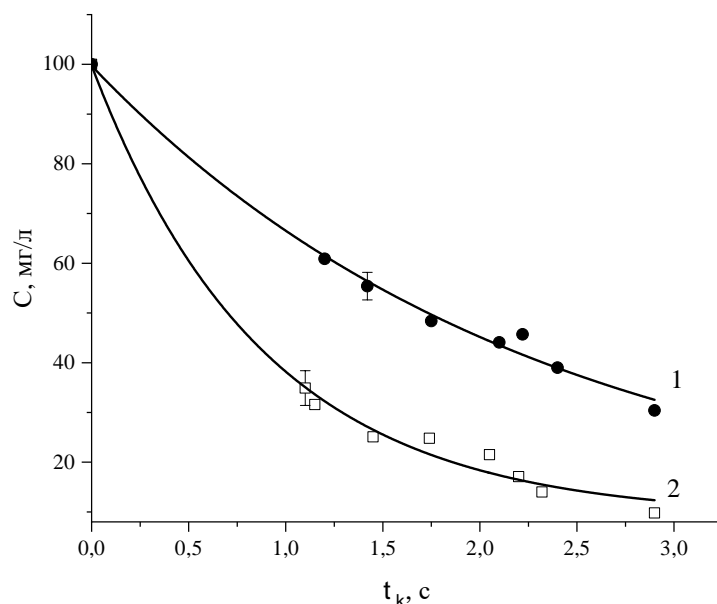


Рис. 1. Изменение концентрации фенола от времени обработки в ДБР (1 – без катализатора, 2 – в присутствии TiO_2)

Следует отметить, что при обработке водных растворов в СПКП наблюдалось также увеличение степени минерализации исходного соединения, что подтверждается как снижением в системе после обработки содержания общего органического углерода, так и увеличением концентрации диоксида углерода на выходе из реактора в газовой фазе.

Полученные в работе результаты показывают, что в плазменно-каталитической системе наблюдается синергетический эффект воздействия, позволяющий существенно увеличить экологические параметры процесса очистки сточных вод.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема №FZZW-2020-0010) с использованием ресурсов Центра коллектив-

ного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671). Работа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (МК-3784.2022.1.3).

Литература

- [1] Gushchin A.A. et al. Destruction of 2, 4-Dichlorophenol in Water Solution Using a Combined Process of Sorption and Plasma Exposure to DBD //Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2021. – V. 41. – №. 1. – P. 421–431.
- [2] Butman M.F. et al. Synergistic Effect of Dielectric Barrier Discharge Plasma and TiO₂-Pillared Montmorillonite on the Degradation of Rhodamine B in an Aqueous Solution //Catalysts. – 2020. – V. 10. – № 4. – P. 359.
- [3] Gushchin A.A. Destruction kinetics of 2, 4 dichlorophenol aqueous solutions in an atmospheric pressure dielectric barrier discharge in oxygen / A.A. Gushchin, V.I. Grinevich, V.Ya. Shulyk et al. // Plasma chemistry and plasma processing. – 2018. – Vol. 38. – № 1. – P. 123–134.
- [4] Gushchin A.A. Removal of oil products from water using a combined process of sorption and plasma exposure to DBD / A.A. Gushchin, V.I. Grinevich, G.I. Gusev, E.Yu. Kvitkova, V.V. Rybkin // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2017. – Vol. 38. – № 5. – P. 1021–1033.
- [5] ПНД Ф 14.1:2:4.182-02. Методика выполнения измерений массовой концентрации фенолов в пробах питьевых, природных и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02».

К ВОПРОСУ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УРАВНЕНИЯ ДУБИНИНА–АСТАХОВА ПРИ РАСЧЕТЕ ИЗОТЕРМ Н₂, СО₂, СО, СН₄, N₂ ДЛЯ ПРОЦЕССА КОРОТКОЦИК- ЛОВОЙ АДСОРБЦИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВОДОРОДА НА ЦЕОЛИТЕ NAХ И АКТИВНОМ УГЛЕ

**Д.С. Дворецкий¹, С.И. Дворецкий¹, Е.И. Акулинин¹,
В.Б.Усачев², В.А. Беляев²**

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет», Россия, г. Тамбов. E-mail: dvoretsky@yahoo.ru.

²Акционерное общество «Научно-исследовательский институт научно-производственное объединение "Луч"», Протвинский филиал, Россия, Московская область, г. Протвино. E-mail: про@sialuch.ru.

Для описания изотерм на микропористых адсорбентах часто используется уравнение Дубинина-Астахова (ДА) [1]. Получение адекват-

ных изотерм сорбируемых газов требует экспериментального определения величины предельного адсорбционного объема (W_0 см³/г), характеристических энергий адсорбции ($E_i = E_0 \cdot \beta_i$, Дж/моль), идентификацию коэффициентов аффинности газов (β_i) и показателей степени (n_i).

Целью работы является получение изотерм газов (H₂, CO₂, CO, CH₄) с использованием уравнения Дубинина-Астахова (ДА) на цеолите NaX тип А [3], и активном угле АУ СКТ-4 [4] при использовании в качестве модельного газа азота.

Предварительно с использованием анализатора Autosorb IQ Nova 1200e были получены изотермы N₂ при 77,3 К на NaX и АУ СКТ-4. Далее изотермы были обработаны в координатах уравнений ДА (табл. 1).

Таблица 1. Параметры уравнения ДА, (N₂, 77,3 К)

№	Адсорбент	W_0 см ³ /г	E_0 , Дж/моль	n
1	NaX	0,265	12834	2,1
2	АУ	0,293	6731	1,8

Анализ [5] и рассчитанных по методам Сегдена – Квейла [6] и Мак – Гоуэна [7] коэффициентов аффинности β_i (отношение паравора данного газа к паравору стандартного газа (N₂)), позволил установить диапазоны их изменения для рассматриваемых газов и адсорбентов (табл. 2).

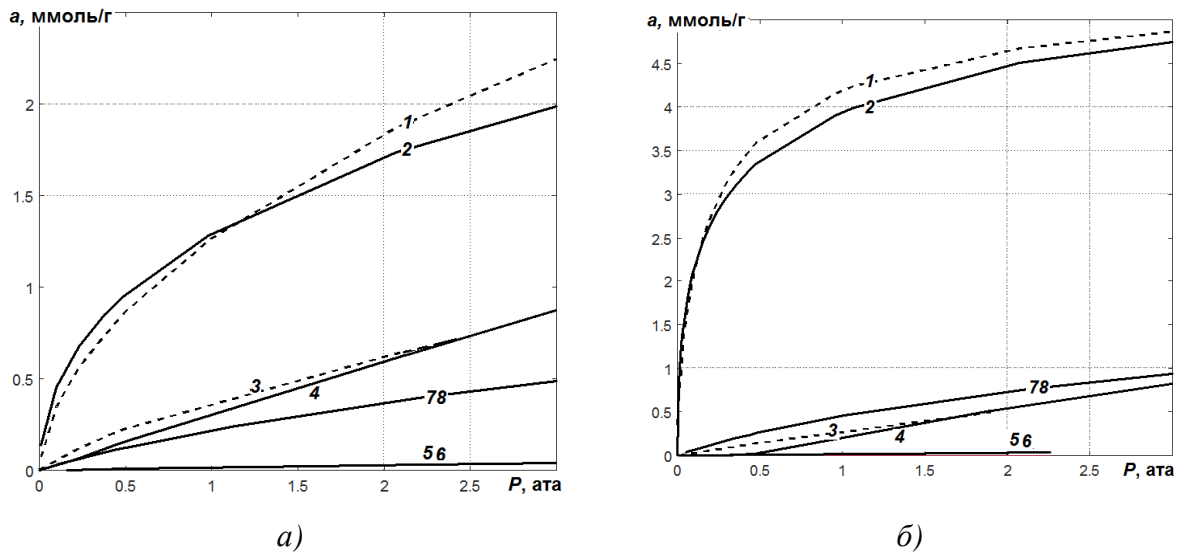
Таблица 2. Значения коэффициентов аффинности

№	Методика	АУ [5]					NaX [6]				
		CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	N ₂
1	[5]	1,52	1,25	0,61	н.д.	1	1,34	2,31	1,30	н.д.	1
2	[6]	2,02	1,40	0,83	0,89	1	2,02	1,40	0,83	0,89	1
3	[7]	1,22	1,29	1,03	0,52	1	1,22	1,29	1,03	0,52	1

Поскольку величины W_0 и E_0 экспериментально определяются достаточно точно (табл. 1), а β_i и n_i принимают значения в некоторых интервалах (табл. 2), их поиск осуществлялся в ходе решения задачи минимизации функции невязки между расчетной (по уравнению ДА) и экспериментальной (полученной с использованием анализатора ISorb HP1) изотермами (рис.1). Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты решения задачи поиска коэффициентов

Параметр	АУ [5]				NaX [6]			
	CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	H ₂
β_i	1,22	1,39	1,0	0,52	1,22	2,3	0,7	0,52
n_i	1,9	1,5	1,4	1,0	4,0	2,5	1,8	2,8
Ошибка, %	0,4	2,2	0,01	0,02	0,5	3,6	0,01	0,03



1, 2 – CO₂, 3, 4 – CH₄, 5, 6 – H₂, 7, 8 – CO; 1, 3, 5, 7 – расчет;
2, 4, 6, 8 – эксперимент

Рис. 1. Изотермы сорбции при 313 К: а) на АУ [4]; б) на цеолите NaX [3]

Анализ полученных результатов показывает хорошее согласование экспериментальных и расчетных данных при использовании подхода академика Дубинина М.М. для рассматриваемых газов и условий.

Литература

- [1] Дубинин, М. М. Адсорбция и пористость. – М.: ВАХЗ, 1972. – 124 с.
- [2] Фомкин А.А., Прибылов А.А., Ткачев А.Г. [и др.]. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2020. – Т. 56, № 1. – С. 3–73.
- [3] Kntgroup.ru [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.kntgroup.ru/ru/main.html> (дата обращения: 15.04.2023). – Текст: электронный.
- [4] ЗАО «Экспериментальный химический завод» [Электронный ресурс]. – URL: <https://лидеркарбон.рф.html> (дата обращения: 15.04.2023). – Текст: электронный.
- [5] Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники. – 2-е изд. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
- [6] Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Справ. пособие. Под ред. Б. И. Соколова. – 3-е изд. – Л.: Химия, 1982г. – 592с., 1977 г.
- [7] Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии: Справ. изд. – 2-е изд. – М.: Металлургия, 1993. – С. 114–119.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА КИНЕТИЧЕСКОГО КОЭФФИЦИЕНТА МАССОПЕРЕНОСА В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ АДсорбЕНТА

**Дворецкий Д.С.¹, Дворецкий С.И.¹, Акулинин Е.И.¹,
Усачев В.Б.², Беляев В.А.²**

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет», Россия, г. Тамбов. E-mail: dvoretsky@yahoo.ru.

²Акционерное общество «Научно-исследовательский институт научно-производственное объединение "Луч"», Протвинский филиал, Россия, Московская область, г. Протвино. E-mail: pro@sialuch.ru.

Реальные процессы адсорбционного газоразделения, такие как короткоцикловая адсорбция (КЦА) [1], осуществляются в неравновесных условиях, где существенное влияние на эффективность реализации процесса оказывает кинетика адсорбции/десорбции поглощаемых компонентов.

Для описания кинетики сорбции наиболее широко применяется уравнение, описывающее перенос во внутридиффузионной области [2]:

$$\bar{a}_i/dt = k_i(a_i^* - \bar{a}_i) \quad (1)$$

где k_i – кинетический коэффициент для i -го компонента смеси, 1/с; \bar{a}_i , a_i^* – средняя и равновесная величины адсорбции i -го компонента в слое адсорбента, моль/кг.

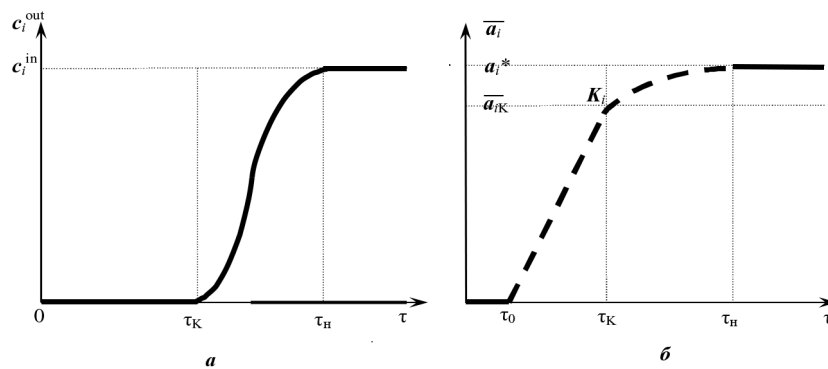
Общепринятого подхода к расчету k_i в настоящее время не существует, поэтому целью работы является разработка методики получения зависимости k_i от параметров осуществления процесса адсорбции/десорбции.

Рассчитать k_i для данных значений температуры, состава, давления, скорости потока можно из кинетических кривых $\bar{a}_i = f_i(\tau)$, полученных в рабочих диапазонах осуществления процесса. Получение экспериментальной кинетической кривой $\bar{a}_i = f_i(\tau)$ крайне затруднено, поскольку требует прямого измерения количества адсорбированного компонента. Для решения этой проблемы на практике, для фиксированных характеристик потока на входе в адсорбер, необходимо получить кривые изменения концентраций компонентов ($c_i^{\text{out}} = f_i(\tau)$) на выходе из адсорбера на промежутке времени, за который состав на входе и выходе из адсорбера станет одинаковым. Далее, с использованием полученных данных, строится кинетическая кривая $\bar{a}_i = f_i(\tau)$ и путем её обработки по специальной методике [3] рассчитывается k_i .

Для получения выходной кривой $c_i^{\text{out}} = f_i(\tau)$ необходим экспериментальный стенд, позволяющий непрерывно измерять характеристики (расход, давление, температура, концентрации компонентов) как чистых компонентов

на инертном носителе (гелии) [4], так и газовых смесей в рабочих диапазонах осуществления процесса на входе и выходе из адсорбера (слоя адсорбента с порозностью ε).

С использованием экспериментального стенда получают кривую $c_i^{\text{out}} = f_i(\tau)$ и по ней определяют τ_K – время начала проскока газовой смеси в слое адсорбента и τ_H – время насыщения слоя адсорбента (рис. 1). Далее определяется точка K_i на кривой $\bar{a}_i = f_i(\tau)$, разграничивающая первый (внешне/смешаннодиффузионный перенос) и второй (внутридиффузионный перенос) периоды сорбции (рис. 1б). Точка K_i на оси τ соответствует времени начала проскока нецелевого компонента τ_K . К моменту времени $\tau = \tau_H$ слой адсорбента полностью насыщается и устанавливается равновесное значение a_i^* адсорбции, процесс сорбции нецелевого компонента прекращается.



a – экспериментальная выходная кривая $c_i^{\text{out}} = f_i(\tau)$;
б – расчетная кинетическая кривая $\bar{a}_i = f_i(\tau)$

Рис. 1. Кинетическая и выходная кривые сорбции

Далее осуществляется пересчет экспериментальной выходной кривой $c_i^{\text{out}} = f_i(\tau)$ (рис. 1а) в кинетическую кривую $\bar{a}_i = f_i(\tau)$ (рис. 1б), определяется время τ_0 начала адсорбции, необходимое для вытеснения инертного газа (гелия), заполняющего адсорбер. С использованием полученного семейства кривых $\bar{a}_i = f_i(\tau)$ в рабочих диапазонах осуществления процесса рассчитываются кинетические коэффициенты k_i , 1/с по уравнению:

$$k_i = (\bar{a}_{iK} / (\tau_K - \tau_0)) \cdot (1 - \varepsilon) / (a_i^* - \bar{a}_i). \quad (2)$$

На основе массива значений k_i получают аппроксимирующую зависимость кинетического коэффициента k_i от параметров осуществления процесса (температуры, состава, давления, скорости потока).

Литература

- [1] Шумяцкий, Ю.И. Промышленные адсорбционные процессы. – М.: КолосС, 2009. – 183 с.
- [2] Ruthven D.M., Farooq S., Knaebel K.S. Pressure swing adsorption. New York, 1993. 189 p.

- [3] Рудобашта С.П. Определение коэффициентов массоотдачи и массопроводности из кривых кинетики / С. П. Рудобашта, М. К. Кошелева // Технология текстильной промышленности. – 2015. – Т. 6, № 360. – С. 175–180.
- [4] Multicomponent adsorption of H₂, CH₄, CO and CO₂ in zeolites NaX, CaX and MgX. Evaluation of performance in PSA cycles for hydrogen purification / P. Brea, J. A. Delgado, V. I. Águeda et al. // Microporous and Mesoporous Materials. – 2019. – Vol. 286. – P. 187–198.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ КОРРИНОИДОВ НА ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРОКСИДАМИ

Деревеньков И.А., Осокин В.С., Макаров С.В.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, г. Иваново. E-mail: derevenkov_ia@isuct.ru.

Кобаламины представляют собой комплексы кобальта с корриновым макроциклом (экваториальный лиганд), диметилбензимидазольным нуклеотидом (ДМБИ; нижний аксиальный лиганд) и различными группами, занимающими верхнее аксиальное положение. Производные кобаламина, в которых отсутствует ДМБИ и/или модифицированы боковые амидные цепи, нашли широкое применение в катализе, в частности, в процессах дегалогенирования органических соединений. Примеры активации пероксидов корриноидами, однако, весьма немногочисленны.

Нами показано, что корриноиды способны активировать пероксимоносульфат (HSO₅⁻) в реакциях окисления азокрасителя Orange II [1]. Установлено, что кобаламин и его галогенированные производные в результате реакции с HSO₅⁻ превращаются в диоксосоко-комплексы (продукты частичного разрыва корринового цикла), которые участвуют в гомолизе связи О-О, приводящем к образованию сульфатного и гидроксильного радикалов. Показано, что активация HSO₅⁻ диаква- и аквацианокобинамидами (безнуклеотидными производными кобаламинов) и аквацианокомплексами стабильных желтых корриноидов (корриноидов с нарушенной π-электронной системой) протекает без предварительной модификации коррина. Установлено, что наибольшей активностью в этом процессе обладают аквацианокомплексы стабильных желтых корриноидов, имеющие, однако, низкую устойчивость в присутствии пероксимоносульфата. Оптимальным сочетанием активности и стабильности в этом процессе обладает аквагидроксокобинамид. Установлено, что аквагидроксокобинамид катализи-

рует окисление красителя Orange II трет-бутилгидропероксидом (ТВНР). Процесс включает стадии образования комплекса кобинамид-ТВНР и его взаимодействия с красителем.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010).

Литература

- [1] Dereven'kov I.A., Sakharova E.S., Osokin V.S., Makarov S.V. // Int. J. Mol. Sci. 2022. Vol. 23. Article number 11907.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВАНАДИЕВЫХ СЕРНОКИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ OSINT

**Деревщиков В.С.^{1,2}, Сукнев А.П.¹, Коркина А.К.³,
Морозков И.В.⁴, Яковлев В.А.^{1,2}**

¹*Институт катализа СО РАН, Россия, г. Новосибирск.*

E-mail: derevsh@catalysis.ru.

²*Новосибирский Государственный университет, Россия, г. Новосибирск.*

³*Новосибирский Государственный технический университет, Россия, г. Новосибирск.*

⁴*Череповецкий Государственный университет, Россия, г. Череповец.*

В 2022 году крупные Российские химические компании-производители серной кислоты: «Фосагро», «Еврохим», «Уралхим» «Куйбышевазот», а также госкорпорация «Росатом» столкнулись с проблемой прекращения импорта ванадиевых серноокислотных катализаторов Западными производителями BASF, Haldor Topsoe и DuPont (бренд MECS) в Россию [1]. В связи с этим стала актуальной задача замены импортируемых катализаторов на катализаторы отечественного производства, либо на катализаторы импортных производителей, не поддерживающих политику эмбарго в нашу Страну.

Целью настоящей работы являлся поиск информации о технических характеристиках и физико-химических свойствах современных серноокислотных ванадиевых катализаторов, их сравнительный анализ и выбор катализаторов, которые могли бы заменить продукцию фирм BASF, Haldor Topsoe и MECS на отечественных предприятиях серноокислотной промышленности. Для достижения указанной цели был использован подход OSINT (Open source intelligence). OSINT — активно развивающаяся дисциплина,

включающая в себя поиск, выбор и сбор информации из общедоступных источников в интернете, а также её анализ [2].

На первом этапе работы был проведен поиск информации по открытым источникам катализаторов фирм, производящих санкционную продукцию (BASF, Haldor Topsoe (HT) и MECS). В рамках поиска удалось установить примерный количественный химический состав следующих марок катализаторов: BASF O4-110,111,115; HT VK-38,59; MECS XLP-110,120. Была обнаружена и систематизирована информация по структурно-механическим свойствам катализаторов: насыпной плотности, форме и размеру гранул, а также были определены температуры зажигания и рекомендуемые температуры эксплуатации катализаторов в различных слоях контактных аппаратов [3].

На втором этапе работы были установлены альтернативные поставщики катализаторов из Российской Федерации и дружественных (нейтральных) стран. В России основным производителем катализаторов является Самарский завод катализаторов, который производит широкий набор марок катализаторов: ИК-1-6М(HT), ИК-1-6М(ВТ), ИК-1-6М(Ц), СВД(НК), СВНТ(НК), СВД(НКЦ) [4]. В КНР существует по крайней мере два крупных производителя: компании Guizhou Wylton Catalytic Technology (Wylton) [5] и Nanjing Yungao [6], которые производят катализаторы, специализированные под каждый слой контактных аппаратов с 4-мя и 5-ю полками. Следует отметить, что компания Wylton осуществляла разработку катализаторов в сотрудничестве с MECS, продукция компании представлена марками катализаторов СНР75-В, СНР80-В и др. [5]. Nanjing Yungao производит линейку катализаторов для различных систем контактных аппаратов [6]. Иранская фирма Smart catalyst производит катализаторы марок SmartV38,V48SmartV69,SmartDp, разработка данных катализаторов проводилась в сотрудничестве с компанией BASF [7]. Следует отметить, что для уточнения информации по физико-химическим свойствам иранских катализаторов был использован подход OSINT Google dorking (команды site, filetype), позволивший загрузить брошюры в формате PDF с сайта компании, которые были переведены далее с персидского на русский.

В рамках проделанной работы было установлено, что на современном мировом рынке присутствуют разнообразные сернокислотные катализаторы, производящиеся как в России, так и в дружественных странах. Эксплуатационные свойства многих катализаторов сопоставимы по свойствам с катализаторами фирм BASF, Haldor Topsoe и DuPont (бренд MECS). Таким образом, продукция Западных фирм, с высокой вероятностью, может быть замещена продукцией альтернативных поставщиков. Подход OSINT является эффективным и экономичным способом, позволяющим получать предварительные данные об эксплуатационных свойствах коммерческих катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390054-1 (0239-2021-0010)).

Литература

- [1] Смертина П., Мордюшенко О., // Коммерсантъ. 2022. № 108. С. 7
- [2] АИС. Ведущий эксперт А.И. Масалович.: сайт. – URL: <https://www.infosystems.ru/academy/experts/masalovich-andrey-igorevich/>.
- [3] Sulphuric Acid on the Web™ : сайт. – URL: http://www.sulphuric-acid.com/techmanual/contact/contact_catalysts_basf.htm (дата обращения: 20.03.2023).
- [4] СЗК. Катализаторы окисления сернистого газа: сайт. – URL: <http://szk-samara.ru/product/ser>.
- [5] Wylton : сайт. – URL: <https://www.wyltoncn.com/index.html>.
- [6] Nanjing Yungao New-Type materials Ltd. : сайт. – URL: <http://en.njyungao.com/product/9>.
- [7] Smart Catalyst Company : сайт. – URL: <https://smartcatalyst.ir/ru>.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТЕПЕНИ ДИСПЕРСНОСТИ РЕГЕНЕРИРОВАННОГО ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ НА РЕЗУЛЬТАТЫ КРЕКИНГА МАЗУТА

Докучаев И.С., Волобуев А.В., Максимов Н.М., Тыщенко В.А.

Самарский государственный технический университет, Россия.

E-mail: e2.71@mail.ru.

С ухудшением качества перерабатываемого углеводородного сырья и сокращением запасов углеводородных ресурсов усложняется технология получения целевых нефтяных продуктов и возрастает значимость углубляющих термодеструктивных процессов переработки тяжелых нефтяных остатков [1, 2].

На данный момент в мире, как наиболее перспективное и актуальное, развивается направление проектирования процессов переработки тяжелых нефтяных остатков в slurry реакторах с суспендированным слоем катализатора, который вводится непосредственно в сырье процесса или создается in situ. [1, 3].

Одними из наиболее перспективных катализаторов для изучения являются образцы на основе переходных металлов, таких как Mo, Co, W, Ni [4–7].

Предлагаемый для исследования процесс заключается в создании и переработке сырьевой смеси тяжелого нефтяного компонента и малого коли-

чества высокодисперсного суспендированного алюмокобальтмолибденового регенерированного отработанного катализатора гидроочистки.

Важным фактором при переработке тяжелых нефтяных остатков является дисперсность катализатора, которая определяет доступность каталитически активных центров и скорость его дезактивации, что напрямую влияет на результаты исследуемого термодеструктивного процесса.

Проведена серия экспериментов по превращению мазута в присутствии подготовленных образцов регенерированного отработанного катализатора различного фракционного состава в автоклаве. Материальный баланс серии экспериментов представлен в таблице 1.

Таблица. Материальный баланс серии экспериментов по исследованию влияния дисперсности катализатора (460 °С; 0.1 МПа; 0.1 % масс. катализатора)

Статья баланса	Выход, % масс.				
	Размер частиц образца катализатора, мм				
	< 0.1	0.1–0.25	0.25–0.5	0.5–1.0	1.0–2.0
Приход:					
Сырье	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Расход:					
Газ	0.6	0.3	0.4	0.5	1.3
фр. нк-180 °С	14.4	15.5	15.1	17.2	14.4
фр. 180-350 °С	30.2	31.2	32.1	33.6	28.8
фр. 350-кк	34.5	32.2	31.9	26.9	33.6
Кокс + потери	20.3	20.8	20.5	21.8	21.9
Итого:	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Материальный баланс свидетельствует о тенденции повышения выхода фр. нк-180 °С и 180–350 °С с ростом размера частиц катализатора до использования в процессе фр. 1.0–2.0 мм, при которой наблюдается заметное снижение выхода. Процесс коксообразования интенсифицируется с увеличением размера частиц катализатора.

Значение выхода светлых нефтепродуктов рассчитано для каждого из экспериментов серии и представлено на рисунке 1.

Выход светлых нефтепродуктов увеличивается по мере увеличения размера частиц катализатора, достигая максимального значения при использовании фракции с размером частиц 0.5–1.0 мм, дальнейшее увеличение размера частиц катализатора приводит к относительному снижению значения выхода светлых.

Данная зависимость может объясняться как размером частиц, так и пористой структурой образцов катализаторов. Анализируя данные пористой структуры и результаты выхода светлых фракций, можно сделать вывод об отсутствии корреляции выхода светлых с эффективным диаметром пор, значений которого, по-видимому, достаточно для протекания реакций в равной мере.

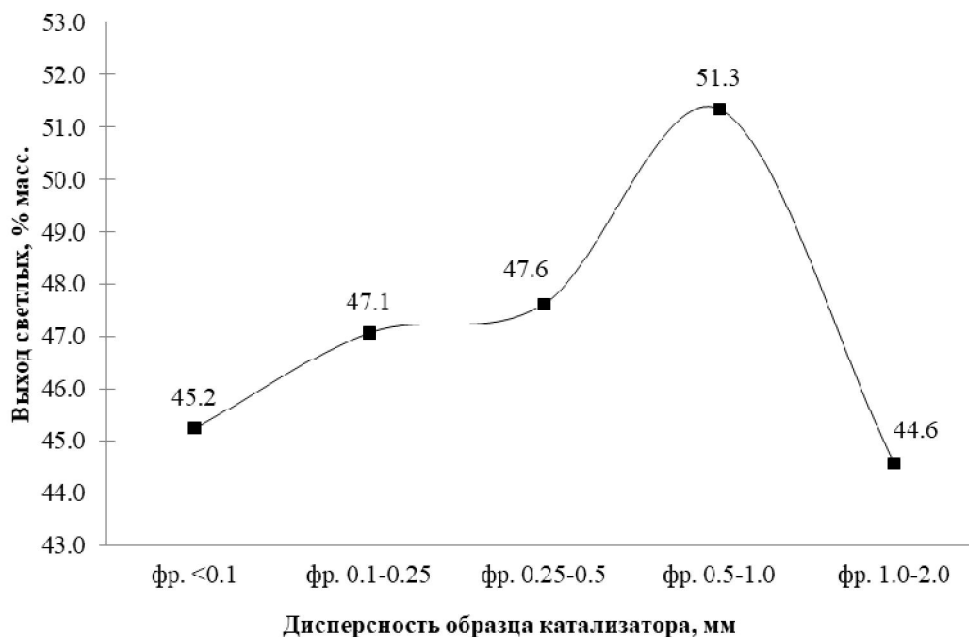


Рис. 1. Зависимость выхода светлых нефтепродуктов от фракционного состава катализатора

Можно заключить, что фракция регенерированного отработанного катализатора гидроочистки с размером частиц 0.5–1.0 мм является наиболее эффективной в процессе термического крекинга мазута в присутствии катализатора.

Литература

- [1] Tareq A. Al-Attas, Syed A. Ali, Md Hasan Zahir, Qingang Xiong, Saad A. Al-Bogami, Zuhair O. Malaibari, Shaikh A. Razzak, and Mohammad M. Hossain. *Energy Fuels*. 2019. V. 33. № 9. P. 7917. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01532>.
- [2] Ki Hyuk Kang, Gyoo Tae Kim, Sunyoung Park, Pill Won Seo, Hwimin Seo, Chul Wee Lee. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2019. V. 76. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.03.022>.
- [3] Abarasi Hart, Malcolm Greaves, Joseph Wood. *Chemical Engineering Journal*. 2015. V. 282. P. 213. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.101>.
- [4] Bin Liu, Kedi Zhao, Yongming Chai, Yanpeng Li, Di Liu, Yunqi Liu, Chenguang Liu. *Fuel*. 2019. V. 246. P.133. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.114>.
- [5] Sung-Ho Kim, Ki-Duk Kim, Yong-Kul Lee. *Journal of Catalysis*. V. 347. 2017. P. 127. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.11.015>.
- [6] Young Gul Hur, Min-Sung Kim, Dae-Won Lee, Seongmin Kim, Hee-Jun Eom, Gwangsik Jeong, Myoung-Han No, Nam Sun Nho, Kwan-Young Lee. *Fuel*. 2014. V. 137. P. 237. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.094>.
- [7] Sung-Ho Kim, Ki-Duk Kim, Donghun Lee, Yong-Kul Lee. *Journal of Catalysis*. 2018. V. 364. P.131. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.05.002>.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКООКТАНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ

Дубовцев Д.А.¹, Еникеева Л.В.², Губайдуллин И.М.¹

¹Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Россия, г. Уфа.

E-mail: dubovcev2@yandex.ru, irekmars@mail.ru.

²Уфимский государственный нефтяной технический университет, Россия, г. Уфа.

E-mail: leniza.enikeeva@yandex.ru.

Современные тенденции к повышению экологичности моторных топлив создают необходимость совершенствования компаундируемых компонентов. Количество автотранспортных средств в мире уже превысило 600 млн. единиц. В то же время автомобильный транспорт стал основным источником загрязнения воздуха развитых городов токсичными веществами. Заболеваемость третьей по удельному весу причины смерти – раком – увеличивается в расчете на численность населения приблизительно на 7 % в год, что в немалой степени связано с накоплением в организме канцерогенов, выделяемых при сгорании моторных топлив – формальдегида, бенз- α -пирена, а также других полициклических углеводородов [1].

Международный опыт показывает, что одним из наиболее эффективных способов снижения количества вредных выбросов автотранспорта является поэтапный переход на применение автотранспортных средств и топлив, отвечающих более жестким экологическим нормативам (Евро 5, Евро 6). Основными лимитирующими факторами каждого экологического норматива являются содержание серы (ppm), объемная доля бензола, объемная доля олефиновых и ароматических углеводородов (таблица 1).

Таблица 1. Основные характеристики автомобильных бензинов

Экологический класс	Евро-5	Евро-6
Содержание серы, ppm	10	8
Объемная доля бензола, %	1	0,8
Объемная доля ароматических углеводородов, %	35	32
Объемная доля олефинов, %	18	15

В качестве наиболее перспективных процессов для получения экологически чистых высокооктановых компонентов предлагается рассматривать процессы сернокислотного алкилирования изоалканов алкенами и каталитическое О-алкилирование метанола изобутиленом.

Продуктом сернокислотного алкилирования является алкилат – Алкилат – компонент товарного автобензина, имеет высокое октановое число (до 98 пунктов по исследовательскому методу, при этом чувствительность алкилата не превышает 5 пунктов. Алкилат имеет невысокое давление насыщенных паров, не содержит гетероатомных соединений серы, кислорода, азота, а также обладает высокой химической стабильностью [1].

МТБЭ– метил-трет-бутиловый, продукт процесса О-алкилирования метанола изобутиленом, октановое число данного вещества достигает 125–130 пунктов по исследовательскому методу.

Лимитирующим фактором вовлечения алкилата в товарный бензин является высокая стоимость получения продукта.

К недостаткам добавления эфира следует отнести снижение теплотворной способности бензина и увеличение выбросов высокотоксичных альдегидов.

Для комплексного исследования влияния наиболее важных параметров, влияющих на качество продуктов каталитических процессов нефтепереработки и нефтехимии, самым подходящим является метод математического моделирования. Он позволяет с минимальными затратами рассчитать наиболее оптимальные параметры проведения процесса для получения товарного продукта с заданными физико-эксплуатационными свойствами.

Для построения кинетической модели процесса необходимо составить схему химических превращений.

В настоящей работе рассматриваются две математические модели: процессов О- и С-алкилирования. Математическая модель процесса сернокислотного алкилирования представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений. При составлении математической модели процесса синтеза МТБЭ использована система уравнений в частных производных.

Кинетическая модель процесса сернокислотного алкилирования изобутана олефинами включает в себя 12 компонентов и 12 стадий [2].

Для решения обратной задачи химической кинетики с целью определения констант скоростей протекающих реакций требуются специальные методы, позволяющие гарантировано конструировать решение задачи. К таким методам относятся методы регуляризации [1].

Кинетическая модель процесса получения метил-трет-бутилового эфира представляет собой уравнения в частных производных [4].

Наиболее оптимальным способом решения данных дифференциальных уравнений является метод конечных разностей, который основан на замене дифференциальных операторов их приближенными значениями.

Благодаря разработанным математическим моделям появляется возможность получать необходимые физико-эксплуатационные характеристики алкилата и МТБЭ. Дальнейшей целью исследования является реше-

ние задачи подбора оптимальных концентраций алкилата и МТБЭ при получении товарного бензина заданного качества.

Литература

- [1] Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. – СПб: Недра, 2013. – 544 с.
- [2] Cao P., Zheng L., Sun W., Zhao L.: Multiscale modeling of isobutane alkylation with mixed C4 olefins using sulfuric acid as catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 58(16), 6340–6349 (2019).
- [3] Ahmed, S.A., Ahmad S.A., Modelling of heat integrated reactive distillation column (r-HiDiC): Simulation studies of MTBE synthesis. *Indian Journal of Chemical Technology* 27:210–218 (2020).
- [4] Dubovtsev, D.A. Оптимизация процесса синтеза метил-трет-бутилового эфира путем разработки математической модели / Уфимская осенняя математическая школа – 2020.
- [5] Enikeeva L.V., Shvareva E.N., Dubovtsev D.A., Gubaydullin I.M. Meta-optimization of the parameters for the gravitational search algorithm in chemical kinetics problems / *Journal of Physics: Conference Series. Intelligent Information Technology and Mathematical Modeling 2021 (ИТММ 2021)*. Gelendzhik, 2021. С. 022005.
- [6] Еникеева Л.В., Дубовцев Д.А., Коледина К.Ф. Расчет кинетических параметров процесса сернокислотного алкилирования изоалканов алкенами / Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ 2023612554, 06.02.2023.

УДАЛЕНИЕ ИОНОВ Fe^{3+} И Ni^{2+} СОРБЕНТАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ ХИМИЧЕСКИМИ И ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Евдокимова А.В.¹, Ларионов А.И.², Хлюстова А.В.¹, Шибаета В.Д.¹

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Россия, г. Иваново. E-mail: anastasia.eudokimova@mail.ru.

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, г. Иваново. E-mail: larionov28032003@gmail.com.

Ионы Fe^{3+} и Ni^{2+} являются основными компонентами стоков промышленных предприятий. В качестве методов удаления ионов тяжелых металлов применяются различные физические и химические методы, такие как адсорбция, мембранная фильтрация, химическая коагуляция, ионный обмен и осаждение. Использование сорбентов является наиболее простым, эффективным и экономичным методом. При разработке или внедрении нового сорбента учитывают его селективность и сорбционную емкость. В этом случае, разработка новых сорбентов на основе наноструктурированных материалов обладает высоким потенциалом, так как наноструктуры

обладают большей удельной поверхностью, что напрямую повышает адсорбционную способность. В качестве методов синтеза наноструктур наиболее часто используют соосаждение, гидротермальный, золь-гель технологии. В качестве нового перспективного метода зарекомендовал себя плазмохимический синтез с использованием низкотемпературной плазмы.

В настоящей работе проведен сравнительный анализ сорбционных характеристик материалов, полученных с использованием химических (соосаждение, гидротермальный) и плазмохимического способов синтеза по отношению к ионам Fe^{3+} и Ni^{2+} . В качестве потенциальных сорбентов рассматривались композиты на основе Zn-Al, NiAl слоистых двойных гидроксидов (СДГ) и оксидов железа и меди.

Методики синтеза Ni-Al и Zn-Al СДГ и оксидов Fe-Cu подробно описаны в [1–3]. Исследовали сорбцию ионов Fe^{3+} и Ni^{2+} из растворов смеси FeCl_3 (конц. 1.65 г/л) и NiCl_2 (конц. 0.1 г/л) в статических условиях.

Анализ кинетики сорбции показал, что равновесие «ион металла – сорбент» достигается за 24 ч для всех сорбентов и обоих ионов металлов. При этом значительное изменение концентрации ионов Fe^{3+} и Ni^{2+} регистрировались в первые 5 ч. Сорбционная активность исследуемых сорбентов по отношению к ионам Fe^{3+} и Ni^{2+} представлена на рисунке. Только Zn-Al© показывает высокую степень удаления обоих ионов из раствора смеси. Сорбент на основе оксидов Fe-Cu(x), полученный методом растворного сжигания, показал высокую селективность по отношению к ионам Fe^{3+} .

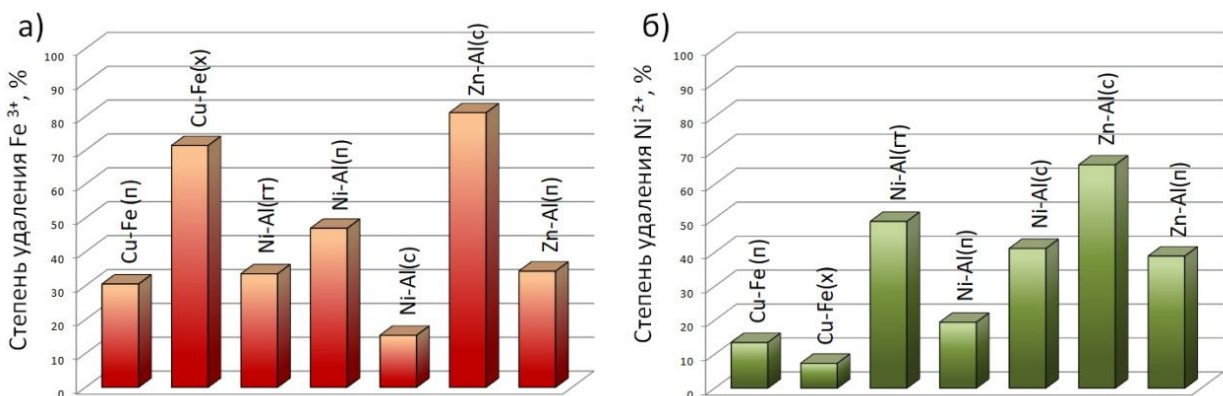


Рис. 1. Степень удаления ионов Fe^{3+} (а) и Ni^{2+} (б) из смеси (одновременное присутствие ионов в растворе). Обозначено: гт – гидротермальный метод, п – подводная плазма, с – метод соосаждения, х – метод растворного сжигания

Сорбционная емкость не коррелирует со значениями удельных площадей поверхности сорбентов (см. таблицу). В этом случае это может быть связано с состоянием поверхности сорбента (протонирование-депротонирование поверхностных гидроксильных групп) и его структурой (интеркалирование ионов в слоистую структуру СДГ).

Таблица. Удельные поверхности сорбентов (СБЭТ, м²/г)

Fe-Cu(п)	Fe-Cu(х)	Ni-Al(гт)	Ni-Al(п)	Ni-Al(с)	Zn-Al(п)	Zn-Al(с)
62.39	10.5	142.08	4.34	17.24	126.87	8.52

Литература

- [1] Агафонов А.В., Шибаета В.Д., Краев А.С. и др. // Журнал неорганической химии. 2023. Т. 68. № 1. С. 4–9.
- [2] Agafonov A.V., Evdokimova A.V., Larionov A.I., et al. //Physchem. 2022. V. 2. № 4. P. 305–320.
- [3] Агафонов А.В., Сироткин Н.А., Титов В.А., Хлюстова А.В. // Неорганические материалы. 2022. Т. 58. № 11. С. 1177–1183.

РАЗРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ ДЛЯ СОРБЦИИ И КАТАЛИЗА

Евдокимова Е.В., Мацкан П.А., Князев А.С., Мамонтов Г.В.

Томский государственный университет, Россия, г. Томск.

E-mail: GrigoriyMamontov@mail.ru.

Для сорбционных и каталитических материалов значительную роль играет пористая структура, которая определяет не только площадь границы раздела фаз, на которой протекает сорбция или каталитический процесс, но и определяет массоперенос внутри частиц или гранул материала. Особо остро вопросы внутренней диффузии стоят для микропористых материалов, таких как цеолиты, углеродные материалы, металлорганические каркасы (MOF) и др. Внутридиффузионные затруднения также характерны для высокотемпературных процессов, а также процессов в жидких средах, в которых подвод реагентов и отвод продуктов реакции осложнены диффузией в порах материала. Материалы с иерархической пористой структурой характеризуются организацией пористого пространства на нескольких уровнях и обычно содержат как широкие макропоры, так и поры меньшего размера: микро- и мезопоры. Роль макропор состоит и подводе реагентов к поверхности материала, в то время как микро- и мезопоры обеспечивают высокую величину удельной поверхности материала.

Предложены способы получения оксидных и гибридных материалов с иерархической пористой структурой, которая обеспечивает особые сорбционные, каталитические и другие свойства материалов. Так, для каталитического процесса дегидрирования изобутана, протекающего при температурах 540–620 °С, показано, что именно за счёт иерархической структуры алюмохромового катализатора, могут быть достигнуты высокие пока-

затели процесса [1]. Для получения алюмохромовых катализаторов на стадии формовки методом экструзии добавляют от 2 до 8 % мас. древесной муки, выгорание которой при последующем прокаливании приводит к формированию в гранулах (цилиндры диаметром около 3 мм) системы открытых макропор размером от десятков нанометров до нескольких микрометров. При этом при добавлении 8 % мас. древесной муки происходит формирование пор размером более 10 мкм, что приводит к резкому снижению прочности гранул катализатора на раздавливание с 7–10 МПа до 5 и менее МПа, что приводит к невозможности использования такого катализатора в промышленных условиях.

Другим интересным и промышленно важным примером влияния иерархической пористой структуры на эксплуатационные характеристики промышленного сорбента является разработка влагостойкого силикагеля. Известно, что основным недостатком силикагелей в качестве сорбента является растрескивание его гранул при попадании на него капельной влаги. Показано, что гранулированный влагостойкий силикагель может быть получен путём добавок в него на стадии формования (масляный способ получения шарикового силикагеля) дисперсных частиц оксида кремния или других наполнителей, что приводит к формированию иерархической пористой структуры силикагеля, обеспечивающей устойчивость гранул силикагеля к воде [2].

Ещё одним примером создания материалов с иерархической пористой структурой является получение новых материалов на основе диатомита, дешевого и доступного природного материала. Диатомит является оксидом кремния (содержание SiO_2 80–95 % мас.) биогенного происхождения, а именно он является осадочной породой, сформированной панцирями диатомовых водорослей. Его уникальная пористая структура, представляющая систему открытых пор диаметром от нескольких десятков нанометров до 1 мкм, может быть использована как для решения задач сорбции (например, он используется для фильтрации пива и других пищевых продуктов) и катализа (носитель для ванадиевых катализаторов окисления SO_2 и SO_3 при получении серной кислоты). Недостатком диатомита является относительно невысокая удельная поверхность (1–40 $\text{м}^2/\text{г}$). Предложен оригинальный способ пересборки диатомита в оксид кремния с упорядоченной пористой структурой типа МСМ-41 [3]. Суть подхода заключается в гидротермальной обработке диатомита в присутствии щелочного реагента и структурообразующей добавки, в результате которой происходит частичное растворение диатомита и его пересборка в МСМ-41. Получаемые композиты МСМ-41/диатомит характеризуются удельной поверхностью до 660 $\text{м}^2/\text{г}$ и иерархической пористой структурой, представленной исходными макропорами диатомита и узкими порами диаметром 3–4 нм от МСМ-41. Такие материалы интересны для применения как в сорбции, так и в качестве носителей для катализаторов.

Поскольку оксиднокремниевый каркас формируется непосредственно в диатомовых водорослях, то его макропористая структура не только не препятствует процессам массопереноса внутри водоросли, но также не препятствует проникновению света для протекания процесса фотосинтеза. Понимание этого позволяет нам создавать материалы на основе диатомита с так называемым биомиметическим подходом, то есть использовать его особую структуру, созданную природой, для подобных процессов, в частности для протекания фотокаталитических процессов в жидких средах. Вместе с тем, одним из недостатков диатомита является относительно высокое содержание примесей, в частности железа (что придаёт диатомиту бежевый цвет). Мы решили перевести этот недостаток в преимущество. Был разработан способ получения композита на основе металлоорганического полимерного каркаса MIL-100(Fe) и диатомита путём растворения примесей железа из структуры диатомита с последующей сборкой каркаса (рис. 1). Так как содержание железа в диатомите составляет 1–3 % мас., то полученные композиты характеризовались удельной поверхностью до 80 м²/г. Для увеличения доли MIL-100(Fe) в композите в диатомит вводилось дополнительное количество железа, и затем получали композиты MIL-100(Fe)/диатомит с удельной поверхностью более 300 м²/г. Композиты имеют иерархическую пористую структуру, представленную микропорами MIL-100(Fe) и макропорами диатомита [4]. Предложено использовать такие композиты для сорбции летучих органических соединений [4] и фоторазложения по фото-Фентон процессу органических загрязнителей в воде, например фенола [5].

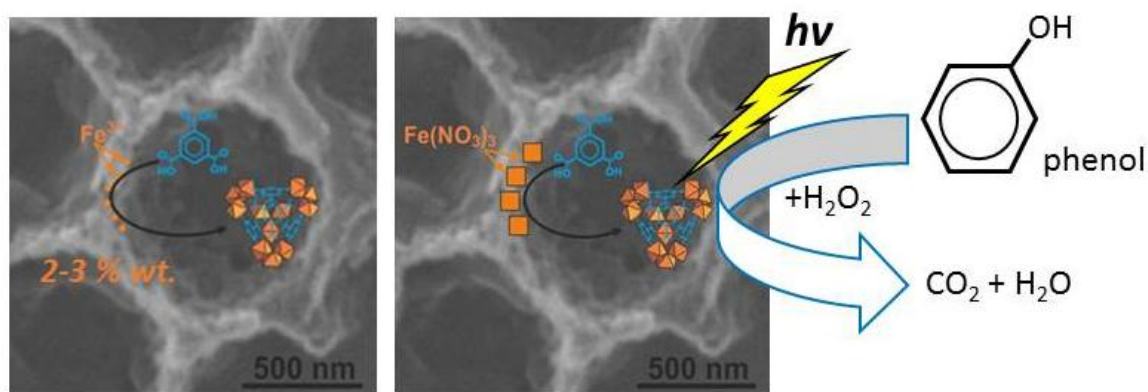


Рис. 1. Схема получения иерархических MIL-100(Fe)/диатомит композитов и схема реакции фоторазложения фенола

Таким образом, иерархические материалы играют важную роль в сорбции и катализе. Именно иерархическая структура материалов может значительно улучшить характеристики сорбентов и катализаторов, при этом для получения многих иерархических материалов могут быть использованы

достаточно простые подходы и доступные материалы, такие как диатомит, древесная мука и другие.

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

Литература

- [1] Zolotukhina A.I., Romanova E.V., Bugrova T.A., Knyazev A.S., Mamontov G.V. // Arabian Journal of Chemistry. 2020. V. 13 (12). P. 9130–9138.
- [2] Мамонтов Г.В., Евдокимова Е.В., Савельева А.С., Зубков А.В., Михеева Н.Н., Мазов И.Н., Князев А.С. // Катализ в промышленности. 2022. Т. 22, № 6. С. 5–15.
- [3] Вышегородцева Е.В., Зубков А.В., Мамонтов Г.В. Высокопористый материал на основе диатомита и способ его получения // Патент РФ 2727393. Оpubл. 21.07.2020.
- [4] Евдокимова Е.В., Мацкан П.А., Мамонтов Г.В. // Журнал физической химии. 2022. Т. 96. № 1. С. 107–115.
- [5] Мацкан П.А., Евдокимова Е.В., Мамонтов Г.В. // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64, № 4 (принята в печать).

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗЕ НА ОСНОВЕ γ -ГЛИЦИНА

Ермолаева Е.К., Шарафутдинова Ю.Ф., Гуськов В.Ю.

Уфимский университет науки и технологий, Россия, г. Уфа.

E-mail: lee-aria.lee@yandex.ru.

Разработка новых методов выделения чистых энантиомеров из рацематов и их идентификация играет важную роль в производстве лекарственных препаратов, из-за различия в действии на организм энантиомеров одного и того же вещества. Представляет интерес поиск новых хиральных селекторов, способных повысить производительность выделения оптических изомеров. В качестве таковых могут быть использованы энантиоморфные кристаллы с супрамолекулярно хиральной поверхностью. Нами ранее было показано, что энантиоморфные кристаллы способны к хиральному распознаванию в процессах адсорбции. Одним из таких пока ещё неизученных кристаллов является γ -глицин. Поэтому представляет интерес изучить адсорбцию энантиомеров на поверхности хиральных кристаллов глицина.

В работе в качестве адсорбента использовался γ -глицин, полученный по методике созревания Виедмы, который наносился на поверхность силикагеля марки КСК. Адсорбция энантиомеров ментола контролировалась хроматографически на газовом хроматографе Хроматек – Кристалл 5000.2

с пламенно-ионизационным детектором. Растворы R- и S-ментола с концентрацией 0.6, 0.5, 0.45, 0.4, 0.35, 0.3, 0.2, 0.15 и 0.1 мг/мл с последующим добавлением 0.5 г γ – глицина, нанесённого на силикагель, перемешивались на магнитной мешалке в течение часа.

Полученные данные приведены в таблице. Из таблицы видно, что величина адсорбции энантиомеров ментола при разных концентрациях изменяется. При исходных концентрациях D-ментола 250–500 мкг/мл значение адсорбции составляет 3–6 мкмоль/г. Если рассмотреть те же концентрации для L-ментола, то значения адсорбции составляют 33–40 мкмоль/г. Это показывает, что L-ментол из раствора адсорбируется лучше. При меньших концентрациях энантиомеров ментола адсорбция в обоих случаях становится мала. Из полученных в результате анализа данных, можно сделать вывод о том, что силикагель, модифицированный γ -глицином способен к хиральному распознаванию, причём L-ментол адсорбируется во много раз лучше, чем D-ментол.

Таблица. Содержание D- и L- ментолов в растворах до и после адсорбции силикагелем, модифицированным γ – глицином при разных концентрациях

С, мкг/мл	D-ментол	L-ментол	α
	а	а	
1000	25,764	2,488	10,355
900	43,366	47,741	0,908
600	32,567	76,227	2,341
500	5,583	33,211	5,949
450	2,952	34,909	11,826
400	3,947	23,518	5,958
350	6,331	40,229	6,354
300	4,671	33,928	7,264
250	3,811	37,613	9,870
200	10,177	20,703	2,034
150	4,074	26,273	6,449
100	3,785	0,485	7,804

Достигнутая на кристаллах гамма-глицина энантиоселективность по отношению к ментолам превосходит энантиоселективность на всех изученных ранее кристаллах, причём многократно. Полученные результаты по причине высокого хирального распознавания представляют интерес для создания препаративных методов выделения энантиомеров и их газохроматографического разделения.

АЭРОБНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СЕРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ НАНОЧАСТИЦ Fe_3O_4

Есева Е.А., Анисимов А.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва, 119991.

Важную роль в процессе окисления серосодержащих соединений при активации окислителя играют катализаторы, из которых наибольшее распространение в окислительном обессеривании углеводородных фракций получили соединения переходных металлов, таких как ванадий, вольфрам, молибден, поскольку они способны под действием пероксидов образовывать пероксокомплексы. В качестве окислителя вместо небезопасных и дорогостоящих пероксидов в работе использовали дешевый и доступный кислород воздуха, а в качестве катализатора – впервые наночастицы Fe_3O_4 . Выбор катализатора обусловлен доступностью металла, наличием магнитного эффекта, благодаря которому можно легко удалить катализатор из реакционной смеси и регенерировать, что важно для гетерогенного катализа. Окислительное обессеривание включает два процесса: окисление сернистых соединений в соответствующие сульфоксиды и сульфоны и последующее извлечение продуктов окисления из углеводородной среды методами экстракции или адсорбции.

Синтезированный катализатор Fe_3O_4 с частицами наноразмерного диапазона охарактеризован всеми необходимыми методами: ИК спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, термогравиметрический анализ, рентгеноструктурный анализ, определены удельная поверхность и размер пор частиц катализатора и их распределение по размерам. Анализ активности синтезированного катализатора проводили на модельной смеси, представляющей собой раствор дибензотиофена (ДБТ) в додекане. Выбор ДБТ обусловлен его распространенностью в нефтяных фракциях, а также относительной инертностью по отношению к реакциям окисления. Исследовано влияние условий проведения процесса аэробного окисления (температура, время, дозировка катализатора, природа серосодержащих соединений) на конверсию субстрата в присутствии Fe_3O_4 . Достигнута 100% конверсия дибензотиофена при массовой доли катализатора 0,3 %, температуре 130°C, при продолжительности реакции 3 часа. На втором и далее цикле окисления происходит увеличение конверсии ДБТ, что связано с наличием адсорбированных кислородсодержащих соединений на поверхности катализатора, способствующих увеличению скорости процесса. Активность катализатора со-

храняется в течение пяти циклов, что свидетельствует о стабильности его работы в процессе аэробного окисления.

Работа выполнена в рамках Государственного задания «Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья», № 121031300092-б.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ АЭРОБНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ В ПРИСУТСТВИИ НАНОРАЗМЕРНОГО СМЕШАННОГО КАРБИДА FeWC

Есева Е.А., Акопян А.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Россия, г. Москва. E-mail: esevakatyua@mail.ru.

С ростом энергопотребления непрерывно растет добыча ископаемого топлива. При этом в последнее время увеличение объемов добычи углеводородного сырья сопровождаются ухудшением его качества. Особенно это отражается на вязкости добываемой нефти и содержании гетероатомных соединений [1, 2]. Особое место занимают серосодержащие соединения, обладающие сильной коррозионной активностью и оказывающие отрицательное влияние на качество получаемых топлив. Окиси серы (SO_x) как продукты сгорания серосодержащего топлива вызывают серьезные экологические проблемы, являясь источниками кислотных дождей [3]. Кроме того, токсичные окиси серы, выделяемые транспортом, могут образовывать сульфированные частицы смога чрезвычайно опасные для здоровья человека [4]. Также известно, что гетероциклические производные серы, выделяемые выхлопными газами автомобилей, являются канцерогенами и мутагенами [5]. В связи с этим, с 2015 г. введены строгие правила по всему миру, по которым содержание серы строго регламентировано и не должно превышать 10 ppm [6, 7].

Ужесточение экологических стандартов, регламентирующих содержание серы в углеводородном топливе, приводит к необходимости поиска и усовершенствования технологий удаления серы с высокой эффективностью для решения экономических и экологических потребностей. Среди существующих подходов снижения содержания серы наиболее перспективным является окислительное обессеривание, обеспечивающее окисление малоактивных ароматических сульфидов в достаточно мягких условиях до сульфоксидов и сульфонов. Особое внимание уделяется интенсивно развивающемуся методу аэробного обессеривания, предполагающего ис-

пользование дешевого и доступного кислорода воздуха в качестве окислителя [8].

В этом исследовании был разработан наноразмерный смешанно карбидный вольфрам-железный катализатор для процесса аэробного обессеривания (рис. 1). Полученный нанокатализатор FeWC обладает высокой каталитической активностью в реакции окисления дибензотиофена кислородом воздуха в мягких условиях (120 °С, 2 ч, 2 мас. %). Синтез FeWC осуществлен методом микроволнового облучения за ультракороткое время (15 мин). В работе проведено исследование влияния температуры, количества катализатора, давления, природы субстрата на конверсию серосодержащего соединения. Приведен предполагаемый механизм реакции окисления ДБТ кислородом воздуха (рис. 2). Было обнаружено, что добавление частиц железа способствует генерации кислородсодержащих радикалов за счет переноса электронов. Катализатор FeWC пригоден для работы в течение 5 циклов повторного использования. С использованием УФ спектроскопии доказана высокая стабильность катализатора. В дополнение было исследовано аэробное обессеривание прямогонной бензиновой фракции в присутствии катализатора FeWC, обеспечивающего снижение содержания серы с 995 ppm до 46 ppm.

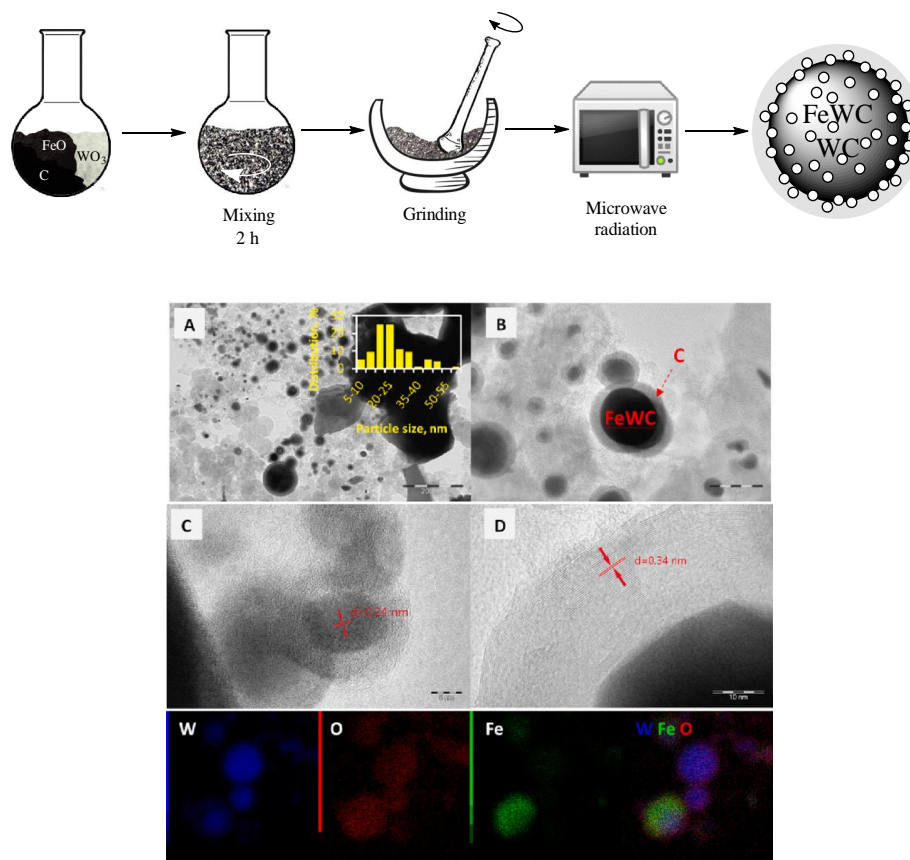


Рис. 1. Схема синтеза и микрофотографии ПЭМ катализатора FeWC и его элементное картирование

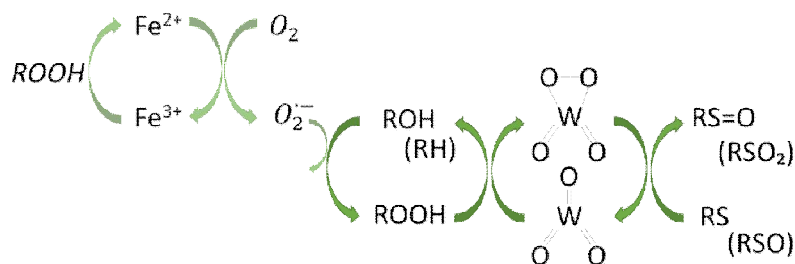


Рис. 2. Предполагаемый механизм реакции окисления ДБТ кислородом воздуха в присутствии катализатора FeWC

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) и Комитета по науке РА в рамках совместного исследования проект РФФИ 20–58-05002 и SCS 20RF-025 соответственно.

Литература

- [1] Draeger R., Cunha B.S.L., Müller-Casseres E., Rochedo P.R.R., Szklo A., Schaeffer R. // *Energy*. 2022. V. 255. P. 124451.
- [2] Kondyli A., Schrader W. // *Energy Fuels*. 2021. V. 35. P. 13022–13029.
- [3] Khalafi N., Rezvani M.A., Jafarian V. // *Adv. Powder Technol.* 2023. V. 34. № 1. P. 103877.
- [4] Han Y., Zhang Y., Xu C., Hsu C.S. // *Fuel*. 2018. V. 221. P. 144–158.
- [5] Ghosh P., Mukherji S. // *Bioresour. Technol.* 2021. V. 341. P. 125860.
- [6] Yuan B., Li X., Sun Y. // *Catalysts*. 2022. V. 12. P. 129.
- [7] Rezvani M.A., Imani A. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9. № 1. P. 105009.
- [8] Есева Е.А., Акопян А.В., Анисимов А.В., Максимов А.Л. // *Нефтехимия*. 2020, том 60, № 5, с. 586–599.

ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ АМИНОГУМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Жакина А.Х., Арнт О.В., Василец Е.П., Алжанкызы А.

ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК», Казахстан, г. Караганда. E-mail: oxana230590@mail.ru.

Загрязнение водоемов токсичными металлами (ТМ) является актуальной экологической проблемой для многих регионов мира [1–3]. Основными источниками поступления ТМ в природные воды являются сточные воды различных производств. Учитывая большие объемы сточных вод и низкую концентрацию ТМ в них, методы их очистки должны быть эффективными, доступными и экологически безопасными. Этим требованиям в наибольшей степени отвечают сорбционные методы [4–5]. Благодаря своей

эффективности, экономичности и экологической безопасности сорбенты получили широкое технологическое распространение. В качестве сорбентов для извлечения токсичных металлов предлагают различные материалы, включая композитные [6–7]. Стоит отметить общую закономерность: чем выше концентрация поверхностных функциональных групп (ПФГ) и удельная поверхность композитного материала, тем выше его сорбционная емкость.

Последние исследования ряда авторов были сосредоточены на разработке композитных материалов в качестве сорбентов, сочетающих «желаемые» свойства (такие как наличие ПФГ, развитой удельной поверхности, механической прочности, химической устойчивости и т.д.) каждого из компонентов [8–9]. Один из подходов заключается в использовании природных полимеров – гуминовых кислот, ценных продуктов химической переработки углеотходов с получением композитных сорбентов, подходящих для метода сорбции.

Исследования последних лет позволяют выделить аминоксодержащие гуминовые соединения как наиболее перспективные объекты, позволяющие создавать композитные материалы с принципиально новыми свойствами. При сочетании природного полимера и аминоксодержащих соединений возможно получение уникальных композитных материалов [10]. В настоящее время создание полимерных композитов с молекулярными отпечатками в связи с их способностью к распознаванию ионов металла и возможностью селективно сорбировать определенные ионы из растворов стало одной из актуальных тем для научных исследователей.

В качестве исходного сырья в синтезе композита использованы ГК, выделенные из окисленных углей Шубаркольского месторождения, методом щелочной экстракции с дальнейшим осаждением минеральной кислотой и имеющие следующие характеристики, %: влажность (W^a) – 12,1, зольность (A^a) – 22,0, углерод (C^r) – 36,3, водород (H^r) – 3,73, азот (N^r) – 0,70, сера (S^r) – 1,02, кислород (O^r) – 58,9, ($\Sigma(COOH+OH^r)$) – 5,0 мг-экв/г. В качестве модификатора использованы многостенные углеродные нанотрубки марки «Таунит» (производство – ООО «Нанотехцентр», (Россия)). Активацию многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) проводили по разработанной ранее нами методике [11]. В качестве аминоксодержащего соединения использован амид акриловой кислоты (А) (C_3H_5NO , $M=71,08$ г/моль, производство Sigma-Aldrich). Сшивающим агентом использован формальдегид, (37% водный раствор, $d = 1.09$ г/см³, производство Sigma-Aldrich), молекулярным шаблоном (М) – $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (ГОСТ 19347-2014, $M = 249.68$ г/моль). Раствор 1 н HCl готовили из стандарт-титра (ТУ2642-001-33813273-97, производство ЗАО «Уралхиминвест»).

Синтез композита на основе аминоксодержащей гуминовой кислоты, с иммобилизацией МУНТ, предварительно настроенного на ион меди, осуществлен по методике, разработанной нами ранее в работе [11]. Содерж-

жание ионов меди, введенных при настройке, составляло 4 мг-экв на один грамм композита. Далее данный композит будет называться ГК:МУНТ:М:А.

Для исследования сорбционной способности полученных композитов были проведены эксперименты по статической сорбции ионов меди. Процессы сорбционной очистки проведены в статическом режиме при 22 °С, в жидкостном модуле, при соотношении сорбент:сорбат = 1:25 и перемешивании в течение 24 ч. После достижения сорбционного равновесия, отделяли композит от фильтрата и в фильтрате определяли остаточную концентрацию ионов меди методом атомно-эмиссионной спектроскопии с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP6500. Сорбционную способность композитов оценивали по величине статической обменной емкости СОЕ, мг/г и величине сорбции R, %.

Сорбционные свойства полученных композитов, настроенных на медь, приведены в Таблице 1. Для сравнительного анализа одновременно в идентичных условиях готовили композит (ГК:МУНТ:А), но без настройки на ионы меди.

Таблица 1. Сорбционная способность композитов

Композит	Сорбция	
	СОЕ, мг/г	R, %
ГК:МУНТ:М:А	1,8	38,50
ГК:МУНТ:А	3,9	83,41
ГК:МУНТ:А (без настройки)	3,1	65,40

Исследование сорбционных свойств композитов, показало, что после кислотного гидролиза у композита ГК:МУНТ:А в 2 раза увеличивается сорбционная емкость по сравнению с аналогичным композитом до гидролиза и с композитом ГК:МУНТ:А без настройки. Эффект улучшения сорбционных свойств по Cu^{2+} для композита ГК:МУНТ:А составляет 3,9 мг/г, для композита ГК:МУНТ:М:А – 1,8 мг/г, а для композита ГК:МУНТ:А без настройки – 3,1 мг/г. Экспериментальные данные по сорбционным свойствам еще раз подтверждают предположение, что в системе существуют поры, которые соответствуют ионному радиусу гидролизованного металла и об эффективности композита ГК:МУНТ:А, селективно настроенного на сорбируемый ионы меди.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РК по теме целевой программы № BR10965230 «Разработка «зеленых» технологий получения полифункциональных материалов на основе глубокой переработки органоминерального сырья Казахстана».

Литература

- [1] Sojka M., Jaskuła J., Siepak M. // Water. 2019. V.11. № 1. P. 1–20.
- [2] Ali H., Khan E., Ilahi I. // J. of Chem. V. 2019. P. 1–14.
- [3] Palamarchuk V., Shpakovska H., Kolechko A. // Ukrain. J. of Veterin. and Agricult. Sci. 2022. V.5. № 1. P. 31–35.
- [4] Khatib Kh., Lahmyed L., El Azhari M. // Minerals. 2022. V. 12. I. 11. P. 1–16.
- [5] Ghiorghita C.-A., Dinu M.V., Lazar M.M., Dragan E.S. // Molecules. 2022. V. 27. I. 23. P. 1–43.
- [6] Lu H., Wang J., Stoller M., Wang T., Bao Y., Hao H. // Adv. in Mater. Sci. and Eng. V. 2016. P. 1–11.
- [7] Sadegh H., Ali G.A.M., Gupta V.K., Makhlof A.S.H. // J. Nanostruct. Chem. V. 2017. P. 1–14.
- [8] Lim W.-R., Kim S.W., Lee C.-H., Choi E.-K., Oh M.H., Seo S.N., Park H.-J., Hamm S.-Y. // Sci. Rep. 2019. V. 9. P. 1–10.
- [9] Voytyuk A.A., Moskvicheva E.V., Shchitov D.V., Katerinin K.V., Sidyakin P.A., Lykova E.Yu. // Key Eng. Mater. 2017. V. 736. P. 183–186.
- [10] Sándor M., Nistor C.L., Szalontai G., Stoica R., Nicolae C.A., Alexandrescu E., Fazakas J., Oancea F., Donescu D. // Materials. 2016. V.9. № 1. P. 1–16.
- [11] Muldakhmetov Z.M., Gazaliev A.M., Zhakina A.Kh., Vassilets Ye.P., Arnt O.V. // Bulletin of the Uni. of Kar. Chem. 2022. V.108 (4). P. 182–189.

ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕЗ ГАЗА В УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА НА НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ СЛОЖНООКСИДНОЙ МАТРИЦЫ Al-Zr

**Жукова А.И.¹, Фионов Ю.А.¹, Сазонова А.Д.¹,
Фионов А.В.², Михаленко И.И.¹**

¹Российский университет дружбы народов, Россия, г. Москва.

E-mail: pylinina_ai@pfur.ru.

²Московский государственный университет им. Ломоносова, Россия, г. Москва.

Решение проблемы накопления углекислого газа в атмосфере требует создания экономичных, экологических и технологичных методов его утилизации. Основной трудностью при химической переработке CO₂ является крайне высокая инертность молекулы этого газа, из-за чего требуется использование катализаторов, способных активировать эту молекулу в реакции. Каталитическая переработка CO₂ в ценные продукты химической промышленности и топливо является одним из наиболее перспективных способов утилизации CO₂.

С точки зрения термодинамики, углекислотная конверсия этанола может протекать при температурах выше 318 °С, что значительно ниже по сравнению с процессом углекислотной конверсии метана, температурная область протекания которого начинается 600 °С. Целью данной работы является разработка эффективных нанесенных никелевых катализаторов с малым содержанием активной фазы на основе сложнооксидного носителя алюминия – циркония разного состава для проведения процесса углекислотной конверсии этанола с целью получения синтез газа. Приготовленные методом золь-гель ксерогели смешанных оксидов $n\text{Al}_2\text{O}_3 - (100-n)[\text{Zr}_{0,97}\text{Yb}_{0,03}]\text{O}_2$ с $n = 35$ и 65 % использовались в качестве матрицы для создания никелевых катализаторов с низким содержанием никеля (5% вес. Ni). Физико-химические свойства полученных систем были охарактеризованы методами термопрограммируемого восстановления (ТПВ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), рентгенофазового анализа (РФА), низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Для выбора наиболее благоприятных условий проведения реакции изучено влияние состава, температурных условий предобработки (включая применение микроволнового (СВЧ) облучения на стадии сушки катализатора), и условий реакции на конверсию диоксида углерода и этанола, выход целевых продуктов (СО и H₂), селективность по целевым продуктам процесса.

Показано, что конверсия этанола достигает 100 % при $T = 700$ °С. Конверсия СО₂ во всем интервале температур ниже конверсии этанола и достигает 70 % для более активного катализатора. Выход целевых продуктов H₂ и СО увеличиваются с повышением температуры, а их соотношение составляет 1–1.15 в зависимости от условий реакции. Образец с большим содержанием алюминия Ni/65AYbZ проявлял большую активность в области низких температур, чем Ni/35AYbZ. СВЧ обработка способствует увеличению активности. Изменение соотношения компонентов исходной смеси (EtOH/СО₂) приводит к увеличению выходов целевых продуктов при низких температурах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-29-00369).

НИКЕЛЬ- И МЕДЬСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Журавлева В.С.^{1,2}, Шестеркина А.А.^{1,3}

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Россия, г Москва.
E-mail: vickey.vi202@gmail.com

²РТУ МИРЭА, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова.

³Московский государственный институт им. М.В. Ломоносова.

В наши дни селективное гидрирование непредельных соединений является одним из важнейших процессов в нефтехимическом и тонком органическом синтезе. Классическими катализаторами данного процесса являются катализаторы платинового ряда, в частности, промышленный катализатор гидрирования – катализатор Линдлара (5–10 масс. % Pd/CaCO₃/Pb(ОСОСН₃)₂). Однако, данные каталитические системы характеризуются высокой стоимостью, высоким содержанием активного металла, а также быстрой дезактивацией побочными продуктами в ходе реакции. В связи с чем остро встала задача замены благородного металла в составе катализаторов гидрирования на переходные неблагородные металлы. В настоящее время, несмотря на разнообразие катализаторов для селективного гидрирования, разработка новых эффективных катализаторов на базе неблагородных металлов является актуальной задачей [1, 2].

В данной работе нами разработаны каталитические системы на основе никеля и меди, приготовленные двумя методами: методом осаждения термическим гидролизом мочевины и методом пропитки носителя по влагоемкости. В качестве носителя использовали инертный SiO₂ (S_{уд} = 250 м²/г). Катализаторы на основе филлосиликата никеля (меди), были получены методом осаждения термическим гидролизом мочевины путем перемешивания суспензии, содержащей водный раствор нитрата никеля (II) (нитрата меди (II)), носитель и мочевины, в течение 6 часов при 93 °С при последующей сушке в роторном испарителе и прокаливании при 300 °С в атмосфере воздуха. Также в сравнение были подготовлены катализаторы NiO/SiO₂ и CuO/SiO₂ методом пропитки носителя по влагоемкости водным раствором Ni(NO₃)₂ и Cu(NO₃)₂. Образцы были высушены при 90 °С и прокалены также при 300 °С в атмосфере воздуха. Физико-химические свойства синтезированных образцов были исследованы набором современных физико-химических методов анализа (РФА, ПЭМ, адсорбция N₂, РФЭС, ИК-спектроскопия, ТПВ-H₂) [3].

Каталитические свойства синтезированных катализаторов исследовали в жидкофазном гидрировании связи $C\equiv C$ до $C=C$ в различных субстратах, которую проводили в автоклаве при температурах 100-140 °С и давлении водорода 1.5 МПа в среде этанола при интенсивном перемешивании (мольное отношение $n(\text{субстрат}):n(\text{металл}) = 35$, $C(\text{ФА}) = 0.2 \text{ М}$ в 30 мл этанола, $m(\text{катализатора}) = 0.613 \text{ г}$).

Катализаторы, содержащие фазу филлосиликата никеля, показали лучшие каталитические свойства, в сравнении с образцами, содержащими оксидную фазу, при конверсии фенилацетилен 89.6 % селективность образования стирола составила более 90 % при температуре 120 °С и 1.5 МПа H_2 . Данный катализатор был исследован на стабильность в течение шести циклов. После каждого цикла катализатор промывали в растворителе, а после пятого цикла дополнительно прокалили для его регенерации. В результате было отмечено, что данный катализатор позволяет вести реакцию селективного гидрирования с небольшой потерей конверсии при сохранении высокой селективности выше 85 % по основному продукту.

Также никелевый катализатор, который проявил наилучшие каталитические свойства и содержащий фазу филлосиликата, был исследован в селективном гидрировании ряда дополнительных субстратов (дифенилацетилен, диметилэтинилкарбинол и тд.) при тех же условиях. Было установлено, что за час проведения реакции при конверсии исходных веществ (87–97 %) селективность образования целевых продуктов составила 86–92 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант 075-15-2021-591).

Литература

- [1] W. Bonrath, J. Medlock, J. Schütz // Hydrogenation. 2012. P. 66.
- [2] Wang ML, Ban XQ, Xie LQ // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2019.V. 7. P. 1989.
- [3] Kirichenko O., Kapustin G., Nissenbaum V., Strelkova A. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2018. V. 134. P. 233.

ЭМПИРИЧЕСКИЙ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОДЫ К ИЗУЧЕНИЮ ХЕМСОРБЦИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА ОКСИДЕ НИКЕЛЯ

Журко Г.А.¹, Федорова А.А.²

¹ООО НПФ «Фабитекс», РФ, 153000, г. Иваново, ул. Тимирязева, 1. www.chemcraftprog.com.

²ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет, РФ, 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7. E-mail: fedorova@isuct.ru.

Оксид никеля является катализатором химических процессов, широко используемых в технологии. В частности, он катализирует превращение CO в CO₂ в процессах очистки газов выбросов. В связи с этим значительный интерес представляет как эмпирическое, так и теоретическое изучение хемсорбции монооксида углерода на оксиде никеля.

Для изучения экспериментальных ИК-спектров монооксида углерода, хемсорбированного на NiO, на теоретическом уровне необходимо понимание, какие структурные элементы отвечают определенным частотам колебаний. До настоящего времени для этого использовались экспериментальные данные по ИК спектрам карбониллов. Известно, что в карбонилах переходных металлов группы CO могут быть связаны с атомами металла линейной и мостиковой связью; первые дают в ИК спектре полосы с частотами более 2000 см⁻¹, вторые – ниже 2000 см⁻¹ [1, 2].

В настоящей работе проведены расчёты ИК спектров карбониллов переходных металлов Co₂(CO)₈, Fe₂(CO)₉, Fe(CO)₅, Ni(CO)₄, Cr(CO)₆, Mn₂(CO)₁₀ и определены положения полос, отвечающих колебаниям CO группы. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными. Расчёты проводились в рамках DFT подхода с использованием функционалов PBE, B3LYP, wB97XD и базисного набора 6-31G(d).

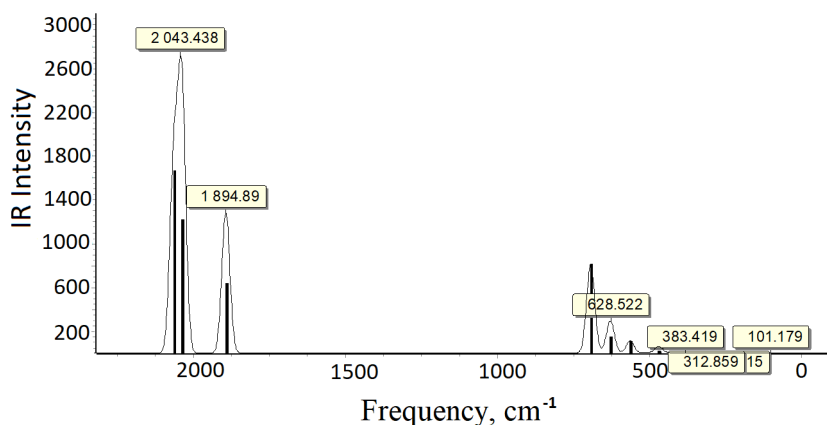


Рис. 1. Пример рассчитанного спектра Fe₂(CO)₉, метод PBE/6-31G(d)

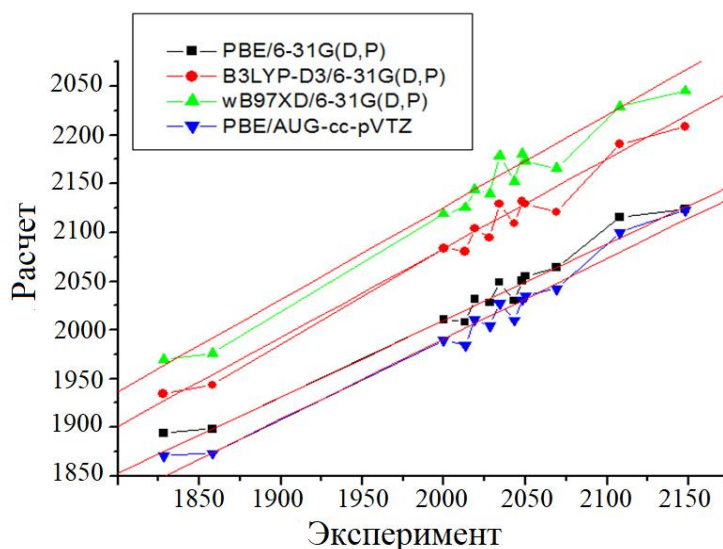


Рис.2 Корреляция рассчитанных и экспериментальных положений полос (см^{-1}) колебания С-О в ИК спектрах карбониллов

Далее нами были проведены расчёты модельных комплексов $\text{Ni}_4\text{O}_4 \cdot \text{CO}$ с использованием указанных выше функционалов и базисных наборов. Данный кластер можно рассматривать как приближенную модель кристаллического или аморфного оксида никеля. В ходе расчётов, на ППЭ для комплексов Ni_4O_4 с CO были зафиксированы 3 основных локальных минимума, соответствующие структурам, представленным на рисунке 3.

В двух минимумах монооксид углерода связан с никелем линейно, а в третьем – мостиковой связью. В первом минимуме локальная симметрия фрагмента Ni_4O_4 близка к D_2 , во втором и третьем – к C_{3v} . Расчеты колебательных частот этих модельных комплексов подтвердили предположение [3], что в ИК спектрах CO, хемосорбированного на поверхности металла, полосы выше 2000 см^{-1} соответствуют линейной связи $\text{C} \dots \text{Me}$, а полосы ниже 2000 см^{-1} – мостиковой связи – таблица 2. В тоже время гипотеза [4] о том, что полоса 1925 см^{-1} в экспериментальном спектре карбониллов на поверхности оксидов переходных металлов соответствует структуре, в которой атом углерода CO асимметрично связан с атомом металла и атомом кислорода поверхности из оксида никеля, подтверждения не нашла.

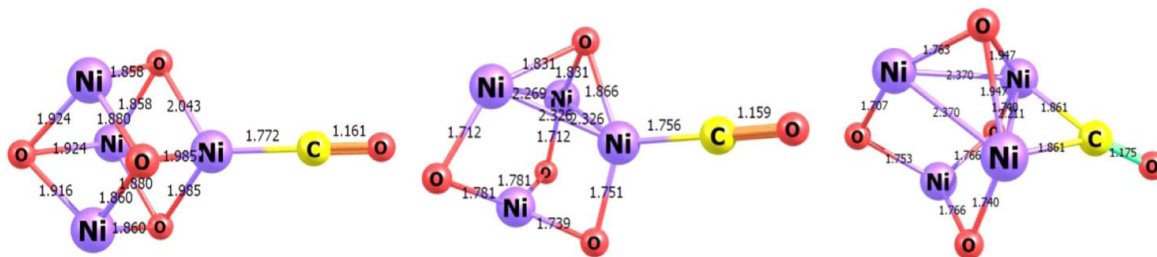


Рис. 3. Структуры $\text{Ni}_4\text{O}_4 \dots \text{CO}$

Таблица 1. Расчетные и экспериментальные частоты валентных колебаний C–O (cm^{-1}) для кластеров $\text{Ni}_4\text{O}_4 \cdot \text{CO}$ (мультиплетность 9).

Симметрия/тип связи	PBE	B3LYP-D3	wB97XD	PBE	Эксперимент [2]
	6-31G(d)			aug-cc-pVTZ	
D2/линейная	2059.2	2187.1	2248.4	2040.4	2050
C3v/мостиковая	1948.3	2069.5	–	1950.8	1985

Следует отметить, что квантово-химические расчёты модельных кластеров $\text{Ni}_4\text{O}_4 \cdot \text{CO}$ оказались значительно более трудоёмкими и менее надёжными, чем расчёты карбониллов. В частности, если для карбониллов структура с мультиплетностью 1 обладает наименьшей энергией, то для модельных кластеров оптимальная мультиплетность меняется от 1 до 9 в зависимости от выбранной геометрии и метода расчёта. Также для модельных кластеров для определенных функционалов отсутствуют некоторые из найденных локальных минимумов. Таким образом, для моделирования хемосорбции CO на NiO на данный момент следует говорить в большей степени о качественном согласии с экспериментом. Мы предполагаем, что для повышения точности таких расчётов следует увеличить размер модельного кластера и/или использовать многоконфигурационные методы расчёта (MCSCF).

Литература

- [1] Sheline R.K., Pitzer K.S. // J. Am. Chem. Soc., 1950, V.72, № 3, p. 1107–1112, doi:10.1021/ja01159a012. [22].
- [2] Cable J.W., Nyholm R.S., Sheline R.K. // J. Am. Chem. Soc., 1954, V.76, N13, p. 3373–3376, DOI: 10.1021/ja01642a006.
- [3] Little L. H. Infrared spectra of adsorbed species. Academic Press; First ed. London-New York, 1966. 428 p.
- [4] Alexeyev A., Terenin A. // J. of Catalysis. 1965. V. 4. №4, p. 440–445, doi: 10. 1016/0021-9517(65)90048-5.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ $\text{CeO}_2 @ \text{TiO}_2$ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Загайнов И.В., Либерман Е.Ю., Конькова Т.В.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Россия,
г. Москва. E-mail: igorscience@gmail.com.*

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия,
г. Москва.*

Диоксиды титана и церия являются одними из наиболее важных оксидов в катализе. TiO_2 и/или CeO_2 имеют важное применение в качестве ка-

тализаторов в фотокатализе и экологическом катализе. Интерес к материалам на основе диоксида церия связан с тем, что он обладает большой емкостью накопления кислорода (OSC) и высокой подвижностью кислорода, что может обеспечить высокую каталитическую активность и электропроводность. Разработка и синтез катализаторов со структурой ядро-оболочка (core-shell) является одним из направлений для структурного проектирования катализаторов, поэтому целью работы являлось исследование каталитической активности систем на основе $\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ в реакции окисления CO и окислительной деструкции кармуазина и метиленового синего по методу Фентона.

Композиты со структурой ядро-оболочка $\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ синтезировали золь-гель методом. Массовая доля диоксида титана составляла от 10 до 70 масс.%. Полученные прокаленные порошки исследовали в реакции окисления CO. Активный компонент (железо, 10 масс. %) наносили путем пропитки носителя раствором нитрата железа (III), а такие системы $\text{Fe}/\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ применяли в процессе органической деструкции красителей по методу Фентона.

Размеры ядра CeO_2 и толщина оболочки TiO_2 составляют около 10–15 нм и 5–10 нм соответственно. На микрофотографиях ПЭМ было обнаружено, что наночастицы действительно имеют ядро из наночастиц диоксида церия, что позволяет предположить, что осаждение диоксида титана происходит избирательно на поверхности наночастиц диоксида церия, но также наблюдалось образование небольшого числа независимых кластеров диоксида титана с их увеличением при увеличении исходной концентрации титана в золе. Также увеличение содержания диоксида титана приводит к образованию большей доли фазы рутила и уменьшению доли метастабильного анатаза и брукита при уменьшении размера частиц исходного ядра CeO_2 и удельной поверхности за счет контакта оболочек TiO_2 , обусловленного более тесными связями между наночастицами.

Установлено, что окисление CO при наличии диоксида титана протекает несколько хуже, смещая температуру полного окисления в области температур 600–700 °C, при этом лучшая активность у катализаторов с 35 и 48 масс. % долей TiO_2 . В реакциях деструкции органических красителей установлены следующие закономерности: процесс окисления метиленового синего на образцах $\text{Fe}/\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ протекает более эффективно, чем в присутствии Fe/CeO_2 , а оптимальное содержание диоксида титана в образце 10 или 48 масс. %; при окислении кармуазина активность образцов практически сопоставима, однако, опять же, образец с 48 масс. % TiO_2 можно рекомендовать для длительной стабильной работы.

Таким образом, наночастицы со структурой ядро-оболочка могут использоваться в качестве катализаторов для различных окислительных процессов, особенно защиты окружающей среде от загрязнителей. Простой и масштабируемый подход к синтезу в настоящем исследовании может

быть расширен для изготовления других многообещающих смешанных оксидов металлов с такой структурой для различных применений.

Литература

[1] Zagaynov I.V., Konovalov A.A. // *Ceramics International*. 2023. V. 49. P. 5518–5521.

ГИДРОИЗМЕРИЗАЦИЯ ВЫСШИХ N-ПАРАФИНОВ C16 НА МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТАХ SAPO-11

**Зайнуллин Р.З.¹, Аглиуллин М.Р.¹, Губайдуллин И.М.¹,
Малунов А.И.² Куватова Р.З.¹**

¹*Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Россия, г. Уфа.*

E-mail: zaynullinrz@mail.ru.

²*ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет, Россия, г. Уфа.*

Наиболее перспективным, и наименее распространенным в РФ, способом улучшения низкотемпературных свойств дизельного топлива (температура застывания, предельная температура фильтруемости, температура помутнения) является селективная гидроизомеризация (изодепарафинизация). Данный способ основан на превращении нормальных алканов в составе топлива в разветвленные алканы имеющие меньшие температуры застывания по сравнению с нормальными. Реализация процесса стала возможна в результате создания бифункциональных катализаторов на основе среднепористых алюмосиликатных (ZSM-23) и силико-алюмофосфатных (SAPO-11) молекулярных сит с одномерной канальной пористой структурой [1].

В работе использовались Pt-содержащие катализаторы основанные на молекулярных ситах SAPO-11 с различными характеристиками пористой структуры. Образцы SAPO-11 были синтезированы по ранее описанной нами методике [2]. Способ приготовления Pt-содержащего катализатора и условия гидроизомеризации n-гексадекана более подробно описан в [3].

Полученные материалы характеризуются удельной поверхностью SBET = 220–250 м²/г, объемом микропор V_{micro} = 0.08 см³/г, объемом мезопор V_{meso} = 0.10–0.20 см³/г и суммарной кислотностью по NH₃ 250–550 мкмоль/г.

Поиск оптимального состава и способа приготовления катализатора требует постоянных испытаний образцов в условия приближенных к реально предполагаемым условиям эксплуатации. Проведение большого объема подобных испытаний, требует много усилий и ресурсов. Облегчить

данную задачу может детальная математическая модель процесса способная учитывать особенности и свойства конкретного образца катализатора. Начальным этапом разработки такой модели является кинетическая модель, описывающая изменение концентраций компонентов смеси относительно времени проведения. Для этого проводились исследования по влиянию температуры процесса на конверсию и селективность изомеризации нормальных алканов при фиксировании остальных параметров, с последующим изменением массовой скорости подачи сырья, с последующим изменением массовой скорости подачи сырья.

Существует проблемы с детальной идентификацией сырья и продукта, в случае испытания на широкой дизельной фракции, поэтому испытания целесообразнее проводить на модельном сырье, например гексадекане.

Подобные испытания проводились в реакторе вытеснения в изотермическом режиме, с варьированием условий проведения процесса. Брался образец катализатора массой в диапазоне от 1,8 до 3,8 г., который помещался в реактор между двумя слоями стеклянной крошки, таким образом, чтобы термопара, установленная в реакторе, фиксировала температура в конце слоя катализатора.

Устанавливалось мольное отношение водорода к сырью равное 13, давление в реакторе 3,0 МПа, объемный расход сырья 0,08 мл/мин, и проводились эксперименты с варьированием температур в пределах от 300 до 360 °С.

Из таблицы с результатами видно, при температуре проведения процесса равной 320 °С катализатор на основе SAPO-11 обеспечивает одновременно высокую конверсию и селективность (более 85 % масс.). В случае массовых скоростей подачи сырья равных 1,5 и 2,0 ч⁻¹ увеличение температуры процесса с 300 до 320 °С приводит к увеличению конверсии примерно на 50 % от эксперимента при 300 °С, и в тоже время имеем снижение селективности изомеризации менее 10 % от эксперимента при 300 °С. Но дальнейшее увеличение температур не обеспечивает столь значительный рост конверсии и при этом приводит к существенному снижению селективности изомеризации и избыточному образованию продуктов крекинга.

Полученные результаты во многом согласуются с другими работами в данной области [1]. Показано, что активность и селективность по изомерам C16 сильно зависит от характеристик пористой структуры молекулярных сит SAPO-11. Образцы с развитой вторичной пористой структурой обеспечивают более высокую активность и селективность по сравнению с микропористыми материалами. Предложены способы приготовления бифункциональных катализаторов гидроизомеризации C16 обеспечивающих выход не менее 80 %.

Таблица 1. Результаты экспериментов

Массовая скорость подачи сырья, ч ⁻¹	Температура, °С	Конверсия на сырьё, %масс	Выход изомеров гексадекана на сырьё, %масс	Выход продуктов крекинга на сырьё, % масс	Селективность изомеризации гексадекана, % масс.
1,0	300	86,5	76,0	10,5	87,9
	320	96,6	72,5	24,1	75,1
	340	98,0	43,7	54,3	44,6
	360	99,0	29,9	69,1	30,2
1,5	300	59,6	54,9	4,7	92,1
	320	90,4	76,9	13,5	85,1
	340	97,7	63,8	33,9	65,3
	360	99,2	33,8	65,4	34,1
2,0	300	55,5	49,5	6,0	89,2
	320	85,6	73,7	11,9	86,1
	340	95,4	70,4	25,0	73,8
	360	98,3	50,0	48,3	50,9

Подобные результаты обеспечивают высокую вероятность внедрения полученных образцов катализаторов в промышленности. В этом могут помочь математические модели процесса, учитывающие свойства конкретных образцов катализатора. И полученные результаты экспериментов способны стать фундаментом для формирования таких моделей. Хотя представленные результаты и не достаточны для формирования полноценной модели, но могут быть использованы для отработки подходов и методов математического моделирования.

Литература

- [1] Аглиуллин М.Р., Кутепов Б.И., Остроумова В.А., Максимов А.Л // Современные молекулярные сита. 2021. Т. 3. № 2. С. 45–62.
- [2] Agliullin MR, Yakovenko RE, Kolyagin YG, Serebrennikov DV, Vildanov FS, Prosochkina TR, Kutepov BI. Relation between Morphology and Porous Structure of SAPO-11 Molecular Sieves and Chemical and Phase Composition of Silicoaluminophosphate Gels. Gels. 2022; 8(3):142. <https://doi.org/10.3390/gels8030142>
- [3] М.Р. Аглиуллин, *, Д.В. Серебренникова, Л.М. Халилов, З.Р. Файзуллина, И.Н. Павлова, Б.И. Кутепов, КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ, 2023, том 64, № 3, с. 326–335.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ НОРБОРНЕНОВОГО РЯДА

Замалютин В.В. ^{*}, Кацман Е.А., Флид В.Р. ^{}**

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких технологий им. М.В. Ломоносова), Россия, г. Москва.

E-mail: ^{}zamalyutin@mail.ru, ^{**}vitaly-flid@yandex.ru.*

Химия соединений норборненового ряда вызывает неослабевающий интерес у исследователей. Эти вещества являются коммерчески доступными субстратами, получаемыми, преимущественно, по реакциям [4+2]-циклоприсоединения из побочных продуктов переработки нефти. Уникальная напряженная норборнановая структура соединений открывает широкие возможности для их квалифицированного применения, в частности, при производстве синтетического каучука СКЭПТ, эпоксидных смол, в качестве альтернативных источников энергии, фармацевтических препаратов и ароматизаторов, а также для создания новых композиционных материалов [1, 2].

Продукты гидрирования соединений норборненового ряда представляют собой полициклические структуры, содержащие напряженные норборнановые фрагменты. Они обладают высокой плотностью и удельной теплотой сгорания, что позволяет их применять в качестве компонентов моторных топлив [1, 2]. Селективное получение насыщенных карбоциклических структур, сохраняющих напряженный углеродный каркас и ненасыщенные функциональные группы, является важнейшей фундаментальной и прикладной задачей. Для ее решения требуется разработка селективных катализаторов и подбор мягких условий жидкофазного гидрирования соединений норборненового ряда на основе детальных кинетических исследований.

Для достижения поставленной цели использовался мезопористый корочковый катализатор ПК-25 с низким содержанием активного компонента (0.25 % Pd/ γ -Al₂O₃), применяемый для селективного гетерогенного гидрирования ацетиленов и диенов.

Исследованы основные маршруты протекания жидкофазного гидрирования норборнадиена (ND), (*эндо/экзо*)-5-винил-2-норборненов (VNE) и *эндо*-дициклопентадиена (DCPD) в среде *n*-гептана или *n*-декана в интервале температур 25–80 °С и при различных парциальных давлениях водорода [3–6]. Во всех случаях происходит селективное превращение различных норборненов в норборнаны с сохранением карбоциклического каркаса. Показано, что насыщение водородом ND и VNE представляет собой слож-

ный последовательно-параллельный процесс, протекающий через образование различных промежуточных соединений, прежде всего алкенов. В случае ND механизм реакции усложняется образованием минорного продукта – нортрициклана, а для VNE – миграцией двойной связи с участием винильной группы. Для DCPD наблюдается последовательное его превращение в трициклоалкан без образования побочных соединений. По строению образующихся продуктов можно судить о вариативности способов координации (адсорбции) карбоциклических субстратов на активном центре катализатора. Поливариантность адсорбции ND приводит к образованию различных продуктов – норборнена и нортрициклана. При этом преобладает 2,3-координация ND. Хелатный характер 2,6-координации ND подтверждается образованием незначительных количеств нортрициклана (Схема 1).

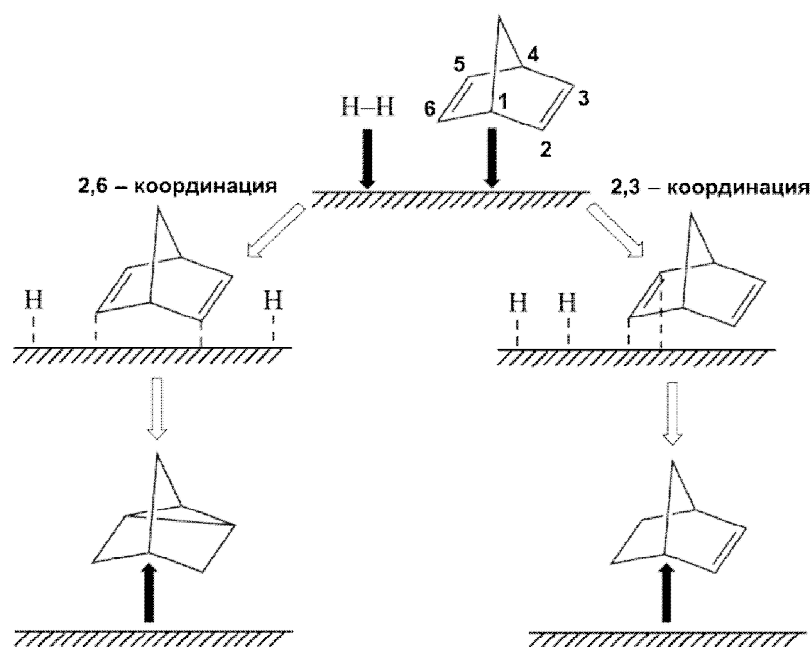


Схема 1. Поливариантность адсорбции норборнадиена (2,3- и 2,6-координация норборненового фрагмента на поверхности палладиевого катализатора)

Монодентатная координация VNE и DCPD приводит к образованию пространственных олефиновых изомеров, сохраняющих структуру субстратов. Их координация на активном центре катализатора происходит исключительно по более напряженной двойной связи норборненового фрагмента, но не с участием двойных связей другой природы (Схема 2). Стадии всех рассматриваемых процессов четко разделены во времени. В присутствии карбоциклических диенов норборненового ряда происходит ингибирование стадии гидрирования алкенов. Пока в системе присутствует диен, гидрирование алкена полностью подавляется. Это связано с предпочтительной адсорбцией диенов по сравнению с остальными компонентами системы на активном палладиевом центре.

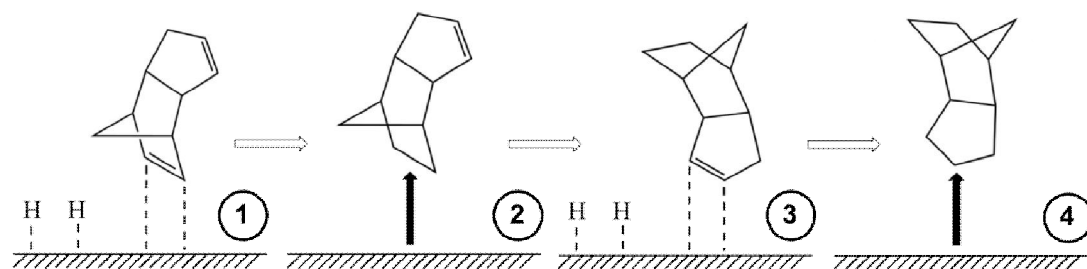


Схема 2. Моновариантность адсорбции DCPD (2,3-координация норборненового фрагмента на поверхности палладиевого катализатора)

В ходе кинетических исследований установлена практически одинаковая скорость расходования диенов и их нулевой кинетический порядок в широком интервале начальных концентраций. При варьировании парциальных давлений установлен первый кинетический порядок по водороду. Практически количественное гидрирование норборненовой связи не затрагивает другие двойные связи – циклопентеновую, винильную и этилиденую. Показано, что *экзо*- и *эндо*-изомеры VNE обладают равной активностью в реакции гидрогенизации норборненовой двойной связи [6]. Для всех рассматриваемых диенов обнаружено, что скорость их гидрирования мало зависит от температуры.

На основании совокупности экспериментальных и теоретических данных с использованием подхода Ленгмюра-Хиншелвуда для каждого соединения была разработана подробная кинетическая модель. Адекватность описания данных этими моделями достигается только при допущении множественной адсорбции субстратов на одном активном центре гетерогенного катализатора. Высказано предположение, что на кинетику процесса в значительной степени влияет природа активации водорода.

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

Литература

- [1] Flid V.R., Gringolts M.L., Shamsiev R.S., Finkelshtein E.Sh. // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. P. 1169–1205.
- [2] Shorunov S.V., Zarezin D.P., Samoilov V.O., Rudakova M.A., Borisov R.S., Maximov A.L., Bermeshev M.V. // Fuel. 2021. V. 283. P. 118935.
- [3] Zamalyutin V.V., Ryabov A.V., Nichugovskii A.I., Skryabina A.Yu., Tkachenko O.Yu., Flid V.R. // Russ. Chem. Bull. 2022. V. 71. P. 70–75.
- [4] Zamalyutin V.V., Ryabov A.V., Solomakha E.A., Katsman E.A., Flid V.R., Tkachenko O.Yu., Shpinyova M.A. // Russ. Chem. Bull. 2022. V. 71. P. 1204–1208.
- [5] Zamalyutin V.V., Katsman E.A., Ryabov A.V., Skryabina A.Y., Shpinyova M.A., Danyushevsky V.Y., Flid V.R. // Kinet. Catal. 2022. V. 63. № 2. P. 234–242.
- [6] Zamalyutin V.V., Katsman E.A., Flid V.R. // Petroleum Chem. 2023. (*in press*).

МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫЙ КАТАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ ZSM-5, СИНТЕЗИРОВАННЫЙ ИЗ ПРИРОДНЫХ НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТА, ДЛЯ ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ ГВАЯКОЛА

Засыпалов Г.О., Климовский В.А., Демихова Н.Р., Глотов А.П.

«Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», Россия, г. Москва.

E-mail: gleb.zasypalov@mail.ru.

В связи с истощением запасов традиционных источников углеводородов перспективным представляется использование альтернативного углеводородсодержащего сырья. Доступным возобновляемым сырьем является бионефть, которую получают пиролизом лигноцеллюлозной биомассы. Однако, из-за высокого содержания кислорода, бионефть непригодна для непосредственного использования в качестве компонентов топлив. Снижение содержания кислорода с помощью гидродеоксигенации (ГДО) позволяет получать из бионефти компоненты моторных топлив и ценные продукты химической промышленности.

Перспективными катализаторами гидропереработки продуктов термодеструкции биомассы являются системы на основе благородных металлов [1]. Наибольшую активность проявляют цеолитсодержащие катализаторы на основе цеолита типа MFI (ZSM-5). Однако их высокая кислотность провоцирует протекание побочных реакций, что приводит к снижению селективности по целевым продуктам. Кроме того, микропористая структура осложняет диффузию разветвленных органических субстратов к активным центрам катализатора, что приводит к быстрой дезактивации. Использование природных алюмосиликатов, в частности, нанотрубок галлуазита, в качестве прекурсора оксидов кремния и алюминия позволяет не только снизить стоимость производства цеолита типа MFI, но и оптимизировать его текстурные и кислотные характеристики, а также сформировать мезо-поры для улучшения массопереноса молекул, входящих в состав бионефти [2].

В настоящей работе были получены Ru-содержащие катализаторы (содержание рутения 2 % масс.) на основе цеолита MFI, синтезированного темплатным и бестемплатным методами. Полученные образцы обозначили как Ru/MFI:HNT-T и Ru/MFI:HNT-NT, соответственно. В случае бестемплатного синтеза, галлуазитные нанотрубки выступали в качестве прекурсора SiO_2 и Al_2O_3 , а LUDOX HS-40 в качестве дополнительного источника SiO_2 . Была исследована активность синтезированных катализаторов в ГДО модельного соединения бионефти – гваякола. Исследование активности

проводили в диапазоне температур 120–180 °С в реакторах периодического действия при давлении $H_2 = 3,0$ МПа и мольном соотношении субстрат/металл = 200.

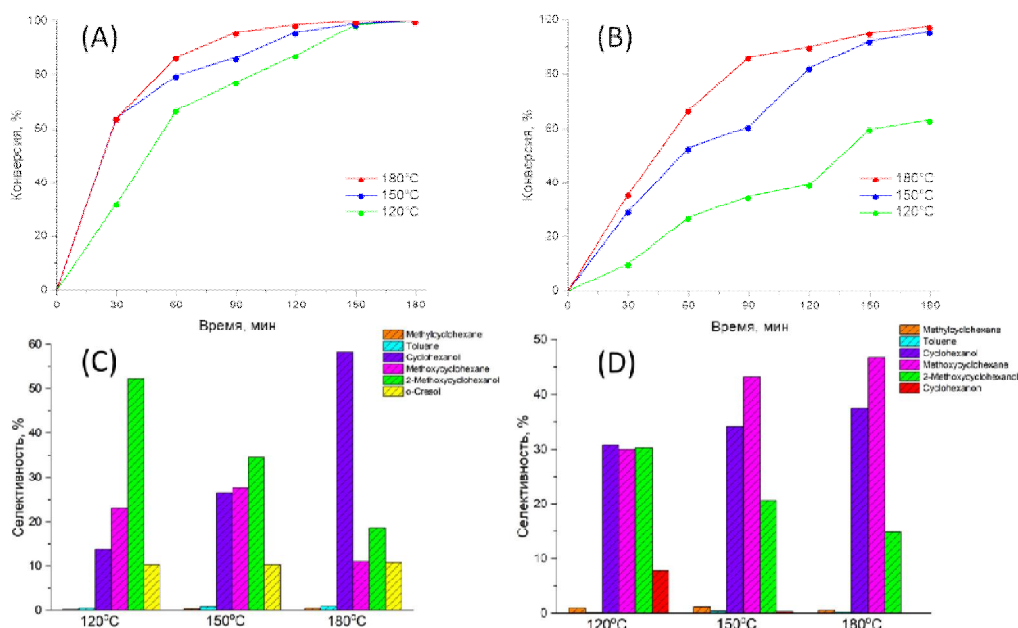


Рис. 1. Кинетические кривые и распределение продуктов ГДО гваякола на Ru/MFI:HNT-T (A, C) и Ru/MFI:HNT-NT (B, D). Условия реакции: мольное соотношение гваякол/Ru=200, давление 3 МПа, растворитель – вода

Установлено, что образцы синтезированных катализаторов Ru/MFI:HNT-T и Ru/MFI:HNT-NT проявили высокую активность в ГДО гваякола. Для катализатора Ru/MFI:HNT-T процесс протекает по маршруту прямого гидрирования ароматического кольца с сохранением кислородсодержащих заместителей. При 120 °С основным продуктом выступает 2-метоксициклогексанол (селективность – 53 %), при повышении температуры до 180 °С происходит его деметоксилирование с образованием циклогексанола (селективность – 59 %). В случае образца Ru/MFI:HNT-NT распределение продуктов реакции при 120 °С свидетельствует о том, что стадии деметоксилирования и дегидратации протекают параллельно (Рисунок D).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № FSZE-2022-0002.

Литература

- [1] Glotov A. P., Vutolkina A.V., Pimerzin A.A., Vinokurov V.A., Lvov Yu. M. // Chemical Society Reviews. 2021. V. 50. P. 9240–9277.
- [2] Demikhova N.R., Rubtsova M.I., Kireev G.A., Cherednichenko K.A., Vinokurov V.A., Glotov A.P. // Chemical Engineering Journal. 2023. V. 453. P. 139581.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Зеленин П.Г., Милютин В.В.

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Россия, г. Москва, vmilyutin@mail.ru.*

Наличие органических соединений в составе техногенных сточных вод оказывает негативное влияние на окружающую среду и здоровье человека, что делает задачу удаления данного типа примесей весьма актуальной. К основным органическим примесям относятся нефтепродукты, органические комплексообразующие и поверхностно-активные вещества, красители, пестициды и др. органические соединения. Для удаления органических токсикантов из растворов используют методы химической и термической деструкции, адсорбции, коагуляции, мембранные методы и др.

Одним из перспективных способов деструкции органических веществ в водных растворах является метод электрохимического окисления (ЭХО), основанный на анодном окислении вещества, как непосредственно на поверхности анода, так и за счет протекания вторичных электродных реакций. Настоящая работа посвящена изучению удаления из растворов различных органических комплексообразующих и поверхностно-активных веществ (ПАВ) методом ЭХО. При проведении экспериментов использовали проточный диафрагменный электрохимический элемент производства ЗАО «Институт Электрохимических Систем и Технологий Витольда Бахира», в котором внешняя титановая трубка является катодом, а внутренняя трубка из титана с покрытием из оксида иридия – анодом. Анод и катод разделены пористой диафрагмой из оксида алюминия.

На рис.1 и 2 приведены зависимости степени окисления (S) ЭДТА, додецилбензолсульфоната натрия (анионогенный ПАВ) и ОП-10 (неионогенный ПАВ) от времени электрохимической обработки (t) при различных концентрациях хлорид-иона в растворе.

Полученные результаты показывают, что метод ЭХО позволяет эффективно удалять из растворов комплексообразующие (ЭДТА) и поверхностно-активные вещества. Из приведенных результатов видно, что в присутствии хлорид-ионов процесс ЭХО резко ускоряется. Наблюдаемый эффект связан с образованием каталитически активных вторичных продуктов анодного окисления хлорид-ионов – гипохлорит-ионов и свободной хлорноватистой кислоты, которые с высокой скоростью окисляют органические соединения.

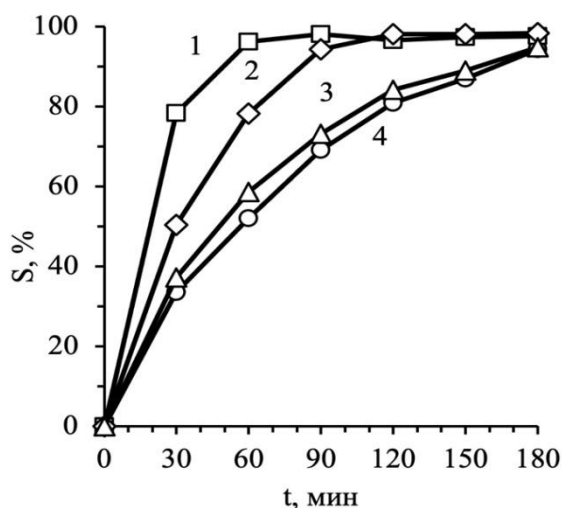


Рис. 1. Зависимость степени разложения (S) ЭДТА от времени (t). Концентрация хлорид-ионов, г/дм³: 1 – 1,0; 2 – 0,5; 3 – 0,2; 4 – 0

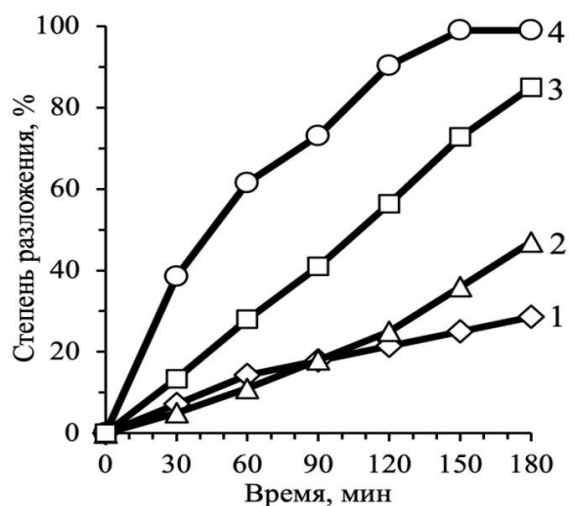


Рис. 2. Зависимость степени разложения (S) НПАВ (кр. 1 и 4) и АПАВ (кр. 2 и 3) от времени (t). Концентрация хлорид-ионов, г/дм³: 0 – кр. 1 и 2; 1,0 – кр. 3 и 4

Таким образом, метод электрохимического окисления с использованием проточных диафрагменных электрохимических элементов является весьма перспективным для очистки техногенных сточных вод от различных органических веществ.

ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА ДОБАВЛЯЕМОГО ХИНОЛИНА НА АКТИВНОСТЬ НЕНАНЕСЕННОГО ПОЛУЧЕННОГО *IN SITU* NiWS КАТАЛИЗАТОРА

Зиниатуллина А.Ф., Кучинская Т.С., Максимов А.Л.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Россия, г. Москва.

E-mail: ziniatullina@ips.ac.ru.

Присутствующие полиароматические и гетероатомные соединения в тяжелой нефти негативно влияют на качество получаемых из нее нефтепродуктов. С целью снижения в нефтепродуктах количества полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), содержание которых строго регламентировано экологическими стандартами, используется процесс гидрирования. Широкое применение в традиционном процессе гидрирования получили нанесенные NiW(Mo)/Al₂O₃ сульфидные катализаторы. Помимо ПАУ в составе нефтепродуктов также присутствуют азотсодержащие

органические соединения, которые ингибируют протекание процесса гидрирования [1]. N-содержащие компоненты влияют на активность катализатора ввиду их адсорбции на поверхности, что приводит к их дезактивации [2]. Для снижения влияния адсорбции азотсодержащих соединений на подложке катализатора возможно применение ненанесенных катализаторов. Известно, что применение ненанесенных катализаторов, полученных на основе маслорастворимых прекурсоров, позволяет поддерживать высокую каталитическую активность в средах со высоким содержанием гетероатомных соединений [3]. В связи с этим актуальной задачей является разработка катализаторов, устойчивых к влиянию азотсодержащих соединений и способных поддерживать высокую активность.

Влияние количества добавляемого хинолина, моделирующего N-содержащие соединения, на активность ненанесенного *in situ* полученного NiWS катализатора было изучено в процессе гидрирования нафталина, выбранного в качестве моделирующего ПАУ соединения. Ненанесенный NiWS катализатор был получен *in situ* из маслорастворимых прекурсоров $W(CO)_6$ и $Ni(C_7H_{15}COO)_2$ при добавлении элементной серы в количестве 5% мас. Процесс проводили при $T=380\text{ }^\circ\text{C}$, $P=5\text{ МПа}$, в течение 5 ч и при варьировании мольного соотношения W:нафталин. Соотношение хинолина к нафталину было выбрано равным 1/100, 1/33, 1/20, 1/10, 1/7, 1/5, 1/3, 1/2, 1/1.

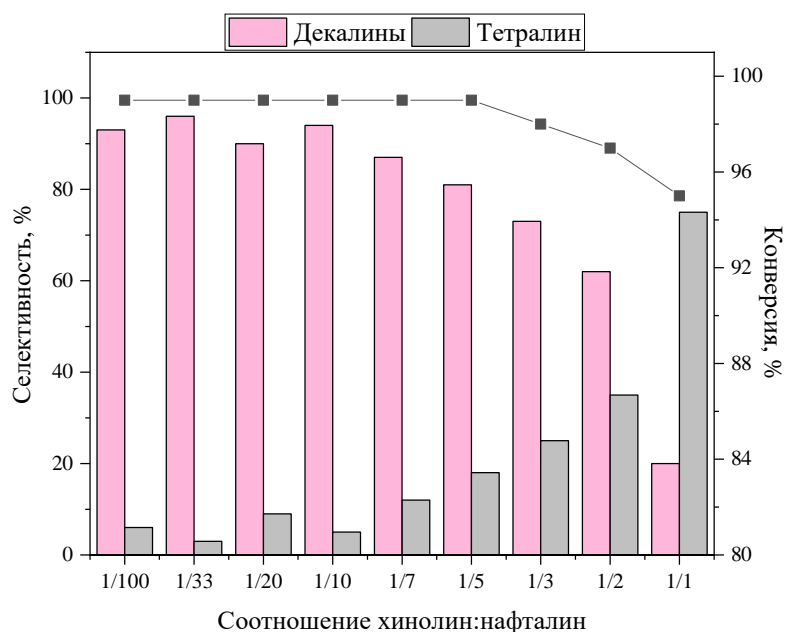


Рис. 1. Зависимость селективности продуктов гидрирования нафталина при изменении количества добавляемого хинолина в условия: $T = 380\text{ }^\circ\text{C}$, $P=5\text{ МПа}$, 5 ч и мольном соотношении W:субстрат=1/10,5

Продуктами гидрирования нафталина являются смесь *цис*-/*транс*- декалинов и тетралин. В случае мольного соотношения W:нафталин равного 1/10,5 при всех количествах добавляемого хинолина конверсия нафталина

составила более 95 % (рис. 1). Однако увеличение количества хинолина приводит к изменению селективности по продуктам реакции. Так при соотношении хинолина к нафталину 1/33 селективность по декалинам составила 96 %, изменение соотношения до 1/5 приводит снижению селективности до 81 %. Дальнейшее изменение соотношения хинолина к нафталину до 1/1 приводит к значительному снижению селективности по декалинам до 20 %. Это может быть связано с уменьшением доступных каталитических центров за счет увеличения количества адсорбированного хинолина на них.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что при различных количествах добавляемого хинолина ненанесенных *in situ* полученный NiWS катализатор остается активным в процессе гидрирования нафталина, однако присутствующий хинолин в зависимости от его количества влияет на селективность продуктов реакции гидрирования нафталина.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Литература

- [1] Furimsky E., Massoth F. E. Deactivation of hydroprocessing catalysts // *Catalysis Today*. 1999. V. 52. P. 381–495.
- [2] Laredo G. C., Altamirano E., De los Reyes J. A. Selfinhibition observed during indole and o-ethylaniline hydrogenation in the presence of dibenzothiophene // *Appl. Catal. A: General*. 2001. V. 207. P. 103–112.
- [3] Ma Y. et al. Trialkylmethylammonium molybdate ionic liquids as novel oil-soluble precursors of dispersed metal catalysts for slurry-phase hydrocracking of heavy oils // *Chem. Eng. Sci.* 2022. V. 253. P. 117516.

ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВНОСТИ КАРБОНИЗАТА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИСКОПАЕМОГО УГЛЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАЛЕЙВА В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АКТИВНОГО УГЛЯ

Зо Е Найн, Нистратов А.В., Клушин В.Н.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Россия, 125047, ГСП, г. Москва, А-47, Миусская пл., д. 9. E-mail: zawy7@mail.ru.

Одним из ключевых природных ресурсов Республики Союз Мьянма являются ископаемые каменные угли, месторождения которых расположены в различных регионах страны [1]. Разработка их месторождений ведется преимущественно открытым способом. Добыча каменных углей оказывает значительное влияние как на экономику страны в целом, как и на ее отдельные отрасли. Как свидетельствуют многочисленные источники научно-

технической информации, существует большой потенциал получения активных углей на базе значительного числа марок (разновидностей) ископаемых углей. Несмотря на то, что активные угли являются востребованным и ценным продуктом, их производство на базе местного сырья в настоящее время в Республике отсутствует. Вопрос организации местного производства активных углей важен для решения многочисленных проблем, в частности тех, которые связаны с вопросами охраны окружающей среды от выбросов, обусловленных функционированием предприятий различного профиля [2–4].

Исследования процессов пиролиза представительного образца угля месторождения «Калейва» (Республика Союз Мьянма), разрабатываемого открытым способом, выполнены на установке лабораторного уровня, оснащенной стальным трубчатым реактором, размещенным в вертикальной цилиндрической электропечи и снабженным средствами контроля обеспечиваемой в ней температуры и управления ею.

Процесс пиролиза указанного сырья в виде его зерен фракция 1–2 мм изучен в области параметров термического воздействия, базирующихся на данных его термографических испытаний [5]. Изучение рациональных условий переработки пиролиза ископаемого угля выполнены с использованием лабораторных пиролитических установок в области варьирования скорости нагревания 5–20 °С/мин., предельных температур 650–850 °С и времени выдержки при этих температурах 30–120 мин. Лучшие из результатов демонстрирует целевой продукт пиролиза (карбонизат), полученный при интенсивности нагревания 10 °С/мин до 750 °С с последующей изотермической выдержкой в течение 60 мин. При величине выхода 57 % его характеризуют следующие структурно-адсорбционные показатели: суммарная пористость по воде $V_{\Sigma} = 0,16 \text{ см}^3/\text{г}$, объемы сорбирующих пор V_s по парам воды, четыреххлористого углерода и бензола при 22 °С 0,16, 0,09 и 0,17 $\text{см}^3/\text{г}$, соответственно, поглощение красителя метиленового голубого (МГ) и йода (I) из их растворов при той же температуре составляет 25 и 150 мг/г.

Данные технического анализа и сорбционных свойств общей пробы ископаемого угля названного месторождения Мьянмы (ИУ) приведены в таблице 1, где они сопоставлены с аналогичными для бурого угля марки Б2 Харанорского месторождения (Забайкальский край) [6].

Анализ данных таблицы 1 позволяет констатировать пониженные значения всех приведенных показателей характеризующего ископаемого угля по сравнению с таковым угля марки Б2. Следует наряду с этим отметить, что его сорбционная активность по йоду при измельчении повышается в 1,8 раза, причем таковая, превышающая 30 %, соответствует коммерческому активному углю российского производства марки ДАК (ГОСТ 6217-74), что свидетельствует о перспективности использования ископаемого

угля из Мьянмы в качестве сырья для получения углеродных адсорбентов.

Таблица 1. Результаты технического анализа и поглотительных свойств использованного ископаемого и бурого углей

Сырье	Класс крупности	Показатели технического анализа, %				X, %	X _{0,2} , %
		Wl	Wa	Ad	Vdaf		
ИУ	1-2 мм	6,8	7,6	3,1	39,2	8,4	15
Б2	1-2 мм	10,0	11,0	6,0	48,5	10,4	35,5

Примечание: Wl – лабораторная влага образца; Wa – содержание влаги аналитической, %; Ad – зольность на сухую массу, %; Vdaf – выход летучих веществ на сухое беззольное состояние, %; X, X_{0,2} – адсорбционная активность по йоду угля исходного класса и угля, измельченного до класса крупности менее 0,2 мм, соответственно, %.

Литература

- [1] Сырьевой комплекс зарубежных стран. Мьянма [Электронный ресурс], режим доступа: <http://www.mineral.ru/facts/world/116/145/index.html> (дата обращения: 15.02.2019).
- [2] Shifeng Dai, Robert B Finkelman. The importance of minerals in coal as the hosts of chemical elements // *Int. J. Coal Geol.*, Volume 212, 1 August 2019, pp. 103–251.
- [3] Чередник, Е. М. Исследование реакционной способности углеродных материалов [Текст] / Е. М. Чередник, В. С. Островский // *Журнал прикладной химии.* – 1977. – Т. 86. № 4. – С. 442–450.
- [4] Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов LAMBERT Academic Publishing. 2018. – 308 p.
- [5] Зо Е Найнг., Клушин В.Н. Характер деструкции ископаемого угля месторождения Калейва при нагревании. // в журнале *Успехи в химии и химической технологии*, издательство Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (Москва), 2017, том 31, № 9, с. 37–38.
- [6] Шендрик Т.Г., Тамаркина Ю.В., Хабарова Т.В. и др. Формирование пористой структуры бурого угля при термоллизе с гидроксидом калия // *Химия твердого топлива.* 2009. № 5. С. 51–55.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ КАТАЛИЗАТОРЕ В ПРОТОЧНО-ЦИРКУЛЯЦИОННОМ РЕЖИМЕ РАБОТЫ

Зубков И.Н., Лавренов С.А., Савостьянов А.П., Яковенко Р.Е.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», Россия, г. Новочеркасск.

E-mail: 71650021.qwe@mail.ru, vip.sergo0195@mail.ru, savostap@mail.ru, jakovenko39@gmail.com.

Синтез Фишера-Тропша – гетерогенный каталитический процесс гидрирования CO в смесь продуктов, который притягивает внимание академических и промышленных организаций, как альтернативный способ производства моторных топлив, сырья для нефтехимии и др. Тип, качество и количество необходимой продукции определяются свойствами катализатора и набором технологических параметров. Высокая экзотермичность процесса не позволяет осуществить синтез в проточном режиме работы при давлении $\geq 4,0$ МПа. Для обеспечения эффективного отвода тепла из зоны реакции, регулирования состава продуктов, предполагается использование проточно-циркуляционного режима синтеза. Цель работы – исследование влияния давления на основные показатели процесса, закономерности синтеза продуктов на катализаторе $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ [1] в проточно-циркуляционном режиме работы.

Изучение каталитических свойств осуществляли в течение 40–60 ч в проточно-циркуляционном режиме в трубчатом реакторе, который представляет собой полый цилиндрический аппарат из нержавеющей стали, снабженный системой для подачи сырья, отвода продуктов реакции, аксиально расположенным чехлом для термопар, со стационарным слоем катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Для интенсификации теплообмена и обеспечения квазиизотермического режима работы реактора предусмотрен пароводяной и циркуляционный контуры. При испытании образцов (фракция 1–2 мм) в реактор загружали 15 см^3 катализатора в смеси с 30 см^3 кварца. Катализатор восстанавливали водородом при атмосферном давлении в течение 1 ч при температуре $400 \text{ }^\circ\text{C}$ и объёмной скорости газа (ОСГ) 1000 ч^{-1} . Каталитические испытания проводили с использованием синтез-газа с соотношением $\text{H}_2/\text{CO} = 1,85$ при давлении 2,0; 4,0; 6,0 и 8,0 МПа, ОСГ 1000 ч^{-1} и кратности циркуляции ($K_{\text{ц}}$) 2,2, поднимая температуру от $180 \text{ }^\circ\text{C}$ до $205\text{--}225 \text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $2,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{ч}^{-1}$.

Повышение общего давления процесса при проведении синтеза в проточно-циркуляционном режиме оказывает положительное влияние на ос-

новые показатели процесса – степень превращения CO, селективность и производительность по продуктам C₅₊ (таблица 1).

Таблица 1. Показатели процесса синтеза углеводородов C₅₊ в проточно-циркуляционном режиме работы при разных давлениях и температурах

P, МПа	t, °С	Степень превращения CO, %	Селективность, %				Производительность, кг/(м ³ _{кат} ·ч)		
			CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅₊	CO ₂	C ₅₊	олефины	оксигенаты
2,0	205	26,0	17,8	10,9	69,7	1,6	43,2	2,7	0,1
	225	49,3	20,1	11,2	67,6	1,1	80,0	8,3	0,3
4,0	205	37,7	18,8	8,5	71,9	0,8	63,9	4,0	0,5
	225	67,7	19,5	9,4	70,3	0,8	112,3	17,7	1,7
6,0	205	47,0	9,8	10,4	79,6	0,2	78,0	2,1	0,0
	225	83,0	9,7	5,6	83,1	1,5	152,0	16,1	0,0
8,0	205	54,9	13,7	8,0	78,1	0,2	89,8	14,0	3,3
	225	77,9	11,4	6,8	81,5	0,3	133,0	27,9	5,6

Примечание: P, МПа – давление; t, °С – температура.

Другим важным технологическим параметром, позволяющим увеличить активность катализатора, регулировать состав продуктов, является температура. Согласно термодинамике, повышение температуры процесса сопровождается увеличением содержания газообразных углеводородов C₁-C₄ и уменьшением селективности образования углеводородов C₅₊. Такой отклик катализатора наблюдается на повышение температуры в диапазоне 205–225 °С при давлениях до 4,0 МПа. При давлениях 6,0 и 8,0 МПа рост температуры сопровождается увеличением селективности образования углеводородов C₅₊ и уменьшением доли газообразных продуктов C₁-C₄. Максимальные показатели процесса синтеза углеводородов зафиксированы при давлении 6,0 МПа и температуре 225 °С. Продукты синтеза во всем интервале исследованных давлений и температур представлены парафинами нормального и изо-строения, олефинами и оксигенатами. Обнаружено, что повышение давления до 8,0 МПа интенсифицирует образование спиртов и олефинов, а температуры до 225 °С в большей степени влияет на количество образующихся олефинов. Вероятно, это обусловлено, повышенным давлением (6,0 и 8,0 МПа) и снижением соотношения H₂/CO в реакционной зоне, что способствует увеличению селективности образования олефинов и первичных спиртов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № заявки 2019-0990 с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ(НПИ).

Литература

- [1] Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Sulima S.I., Bakun V.G., Narochnyi G.B., Chernyshev V.M., Mitchenko S.A. // Catalysis Today. 2017. V. 279. P. 107–114.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ КРЕКИНГА ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Зурнина А.А., Докучаев И.С., Максимов Н.М., Тыщенко В.А.

ФГБОУ ВО «СамГТУ», Россия, г. Самара. E-mail: anna.zurnina.95@mail.ru.

Быстрое истощение традиционных запасов сырой нефти и постоянно растущий спрос на транспортное топливо являются значительным стимулом для исследования и разработки технологий переработки тяжелого нефтяного сырья [1, 2].

Среди различных технологий переработки тяжелого нефтяного сырья, разработанных на сегодняшний день, технология крекинга в суспензионной фазе считается наиболее эффективной и экономичной [3, 4]. В данном процессе используется дисперсный высокоактивный катализатор, который способствует повышению выхода жидких продуктов и уменьшению выхода кокса [5].

Процессы крекинга в суспензионной фазе малочувствительны к загрязняющим веществам, металлам и гетероатомам [6]. Наиболее частое применение в качестве прекурсоров активных металлов находят соли переходных металлов Mo, Fe, Ni, Co, такие как: нафтенаты, октоаты, ацетилацетонаты, дикарбоксилаты и другие [7].

Целью данного исследования является определение влияния природы металла предшественника катализатора на выходы и показатели качества продуктов каталитического термокрекинга тяжелого нефтяного сырья.

Исследование термокаталитической деструкции тяжелого нефтяного сырья осуществляли на лабораторной установке смешения периодического действия. Процесс проводился при температуре 440 °С и атмосферном давлении в течение 30 мин. В качестве исходного сырья был использован деасфальтизат гудрона (плотность 924 кг/м³, содержание серы 1,65 % мас., йодное число 4 г J₂/100 г деасфальтизата). Серия экспериментов проводилась при добавлении ацетилацетонатов железа, молибдена, никеля, кобальта и марганца в количестве 500 млн⁻¹ (в пересчете на металл), а также без использования катализатора.

Материальные балансы процесса приведены в табл. 1. Наибольший выход светлых наблюдался в присутствии катализатора, формируемого на основе ацетилацетонатов Co и Mn, наименьший – на основе ацетилацетоната Ni. Максимальные выходы фракции НК–180 °С были в случае проведения процесса без добавки катализатора и с добавкой катализаторов, формируемого из ацетилацетонатов Co и Mn, минимальный выход фрак-

ции НК–180 °С регистрировался в случае проведения процесса в присутствии катализатора, формируемого из ацетилацетоната Fe и Ni.

Количество кокса было минимальным в присутствии катализатора, формируемого из ацетилацетоната Co, Mo и Mn, максимальным – в присутствии катализатора, формируемого из ацетилацетоната Fe.

Таблица 1. Материальные балансы процесса

№ эксперимента	0	1	2	3	4	5
Катализатор	-	ацетил-ацето-нат Fe 500 ppm	ацетил-ацето-нат Ni 500 ppm	ацетил-ацето-нат Co 500 ppm	ацетил-ацето-нат Mo 500 ppm	ацетил-ацето-нат Mn 500 ppm
Взято:						
Сырье	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Получено:						
Газ	0,3	0,1	0,1	0,1	0,6	0,2
Фракция НК-180 °С	8,9	7,4	7,3	9,3	7,6	8,8
Фракция 180-350 °С	30,1	27,6	25,5	32,6	32,2	34,0
Фракция 350-КК	55,1	55,0	60,7	53,3	54,6	51,9
Кокс	5,6	9,9	6,4	4,7	5,1	5,1
Итого:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Выход светлых:	39,3	35,1	32,9	42,0	40,3	43,0

Физико-химические свойства полученных фракций приведены в табл. 2.

Таблица 2. Физико-химические свойства полученных фракций

№ эксперимента		0	1	2	3	4	5
Катализатор		-	ацетил-ацето-нат Fe 500 ppm	ацетил-ацето-нат Ni 500 ppm	ацетил-ацето-нат Co 500 ppm	ацетил-ацето-нат Mo 500 ppm	ацетил-ацето-нат Mn 500 ppm
Фракция НК-180 °С	Плотность при 20 °С	0,732	0,741	0,738	0,746	0,736	0,750
	Йодное число	47,6	47,1	43,8	37,1	40,4	46,0
	Содержание серы, ppm	5325	5208	5451	5823	2812	7300
Фракция 180-350 °С	Плотность при 20 °С	0,851	0,857	0,852	0,860	0,859	0,856
	Кинематическая вязкость	4,39	5,17	4,41	5,17	4,43	5,00
	Йодное число	34,5	31,5	31,2	28,7	24,0	22,2
	Цетановый индекс	53,0	52,4	52,4	50,4	49,9	52,5
	Содержание серы, % мас.	1,17	1,21	1,18	1,12	1,00	1,30
Фракция 350-КК	Плотность при 20 °С	0,951	0,947	0,939	0,933	0,958	0,940
	Содержание серы, % мас.	1,51	1,53	1,48	1,36	1,34	1,49

Минимальное содержание серы во фракции НК-180 °С достигалось в присутствии ацетилацетоната Мо, максимальное – Мп. Наибольшее значение йодного числа во фракции НК–180°С было в отсутствие катализатора и в присутствии ацетилацетонатов Fe и Мп, наименьшее – формируемого из ацетилацетоната Со

Содержание серы в отдельных фракциях 180–350 °С уменьшалось, в других возрастало при использовании катализаторов. Это может свидетельствовать о переходе в состав катализата части смол, содержащих серу, в процессе их термодеструкции из более высококипящих фракций. Наибольшее значение йодного числа во фракции 180–350 °С было в отсутствие катализатора, наименьшее – формируемого из ацетилацетоната Мп и Мо. Минимальное значение кинематической вязкости достигалось в отсутствие катализатора и в присутствии ацетилацетонатов Ni и Мо, максимальное – в присутствии ацетилацетонатов Fe, Со и Мп.

Для фракций 350-КК наименьшее содержание серы наблюдалось в случае использования ацетилацетонатов Со и Мо, наибольшее – в присутствии ацетилацетонатов Fe, Ni, Мп, а также в случае некаталитического эксперимента.

Исходя из полученных результатов перспективными для дальнейших исследований являются катализаторы формируемые из ацетилацетонатов кобальта и марганца.

Литература

- [1] Bellussi G., Rispoli G., Landoni A. et al. Hydroconversion of heavy residues in slurry reactors: developments and perspectives. – J. Catal., 308 (2013), pp. 189–200.
- [2] Browning B., Alvarez P., Jansen T. et al. A review of thermal cracking, hydrocracking, and slurry phase hydroconversion kinetic parameters in lumped models for upgrading heavy oils. – Energy Fuel., 35 (19) (2021), pp. 15360–15380.
- [3] Saab R., Polychronopoulou K., Zheng L. et al. Synthesis and performance evaluation of hydrocracking catalysts: a review. – J. Ind. Eng. Chem., 89 (25) (2020), pp. 83–103.
- [4] Looi P.Y., Mohamed A.R., Tye C.T. Hydrocracking of residual oil using molybdenum supported over mesoporous alumina as a catalyst. – Chem. Eng. J., 181–182 (2012), pp. 717-724.
- [5] Pham H.H. et al. Hydrocracking and hydrotreating reaction kinetics of heavy oil in CSTR using a dispersed catalyst. J Petrol Sci Eng (2020), p. 107997.
- [6] Zhang S., Liu D., Deng W., Que G. A Review of Slurry-Phase Hydrocracking Heavy Oil Technology// Energy and Fuels. 2007. V. 21. P. 3057.
- [7] Nguyen M.T., Nguyen N.T., Cho J., Park C., Park S., Jung J. A review on the oil-soluble dispersed catalyst for slurry-phase hydrocracking of heavy oil // J. Ind. Eng. Chem.2016. V. 43. P. 1.

ПРИМЕНЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА ДЛЯ ДЕСТРУКЦИИ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Извекова А.А., Сироткина К.Д., Аурова Е.А., Квиткова Е.Ю., Гущин А.А.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, г. Иваново, e-mail: esket@yandex.ru.

В настоящее время невозможно не заметить стремительного истощения и загрязнения водных ресурсов. Более миллиарда человек лишено ресурсов питьевой воды (Азиатско-Тихоокеанский регион, бассейны рек Нила, Тигра и Евфрата, южные республики бывшего СССР). В настоящее время среди загрязнителей, присутствующих в различных поверхностных водах, большую опасность вызывают вещества, содержащиеся в микродозах. К ним, в первую очередь, относятся не разлагаемые или трудно разлагаемые фармацевтические препараты, которые даже в «следовых» количествах проявляют токсичность и биоаккумуляцию, а также большую стойкость существования в условиях открытых водоемов. В рамках программы геологической службы США (United States Geological Survey) были проведены масштабные исследования загрязнения поверхностных вод США, в результате которых было идентифицировано 95 фармацевтических препаратов. Каждый из 139 поверхностных водных объектов, участвующих в исследованиях, содержали как минимум 1, а в среднем 7 из 95 лекарственных веществ [1]. В России подобные комплексные исследования проводятся Институтом водных проблем РАН в интересах МГУП «Мосводоканал». Благодаря этим исследованиям удалось обнаружить в водах ряда водохранилищ и рек, являющихся источниками питьевого водоснабжения Москвы, лекарства и их метаболиты [2]. Особая опасность загрязнения водных объектов фармацевтическими препаратами связана с их высокой устойчивостью в окружающей среде, а также высокой токсичностью для гидробиоты. Поэтому очистка стоков, содержащих фармпрепараты, является актуальной задачей.

Исследованиям по изучению процессов окисления органических соединений, содержащихся в сточных водах, посвящено множество работ. Наиболее распространенным способом очистки сточных вод, содержащих трудно окисляемые органические соединения, является биологический метод, эффективность которого, к сожалению, составляет порядка 7 % [3].

Одним из наиболее перспективных технологий для очистки сточных вод является применение процессов интенсивного окисления (advanced oxidation processes, AOPs). Одним из AOP-методов является неравновесная плазма, которая характеризуется высокой эффективностью, с точки зрения

деструкции органических соединений, за образующихся в разряде активных частиц.

Целью работы было исследование процессов очистки водных растворов, содержащих ибупрофен, в диэлектрическом барьерном разряде (ДБР).

К наиболее часто применяемым группам препаратов относятся нестероидные противовоспалительные средства, такие как ибупрофен. Ибупрофен представляет собой (2RS)-1[4-(2-метилпропил)фенил]пропионовую кислоту. Данное лекарственное средство является наиболее часто назначаемым и используемым нестероидным противовоспалительным препаратом [4]. Из-за его доступности и отсутствия необходимости рецепта при продаже (практически во всех странах), его потребление и производство ежегодно растет.

В качестве объекта исследования использовались водные растворы ибупрофена с начальной концентрацией 30, 85 и 170 мкмоль/л (в пересчете на активное вещество). Растворы готовили путем растворения коммерческих фармпрепаратов в дистиллированной воде, учитывая содержание действующего вещества в одной таблетке. Эксперимент проводился на лабораторной установке, подробное описание которой приведено в статье [5]. Для приготовления рабочих растворов ибупрофена соответствующие навески предварительно измельченной таблетки ибупрофена растворяли в дистиллированной воде. Затем раствор фильтровали с помощью воронки Бюхнера. Концентрация ибупрофена в водном растворе до и после очистки контролировалась спектрофотометрическим методом с помощью спектрофотометра UNICO 2804 ("United Products & Instruments, Inc.", США). Эффективность очистки водных растворов от ибупрофена (α) оценивалась по формуле:

$$\alpha(\%) = \frac{C_H - C}{C_H} \cdot 100$$

Механизм полного окисления ибупрофена в плазме ДБР может быть представлен схемой:



причем образование CO_2 протекает через промежуточные стадии – из карбоновых кислот и альдегидов [8]. Поэтому в работе также проводилась оценка продуктов деструкции ибупрофена с использованием следующих методов: для карбоновых кислот был использован фотометрический метод, основанный на цветной реакции уксусной кислоты с м-ванадатом аммония [6], для альдегидов – флуориметрический метод на анализаторе жидкости «Флюорат-02» (Льюмэкс, Россия) (ПНД Ф. 14.1: 2: 4.187-02), ХПК – фото-

метрическим методом на анализаторе жидкости “Флюорат-02” (ПНД Ф 14.1:2:4.190-2003), CO_2 (в газовой фазе) – газохроматографическим методом на хроматографе «Хроматэк- Кристалл 5000» (Хроматэк, Россия) [7]. Исследования проводились с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Кинетика и эффективность процесса деструкции показаны на рис. 2. Максимальная степень деструкции исследуемого соединения после обработки в ДБР достигала 98,5 % и практически не зависела от начальной концентрации загрязнителя в модельном растворе. Степень минерализации ибупрофена после обработки (которая характеризуется показателем ХПК) составляет около 70 %, т.е., не смотря на высокую эффективность процесса, полного окисления исходного соединения не наблюдается (рис. 3). Установлено, что в растворе после обработки помимо неразложившегося лекарственного препарата присутствуют альдегиды и карбоновые кислоты.

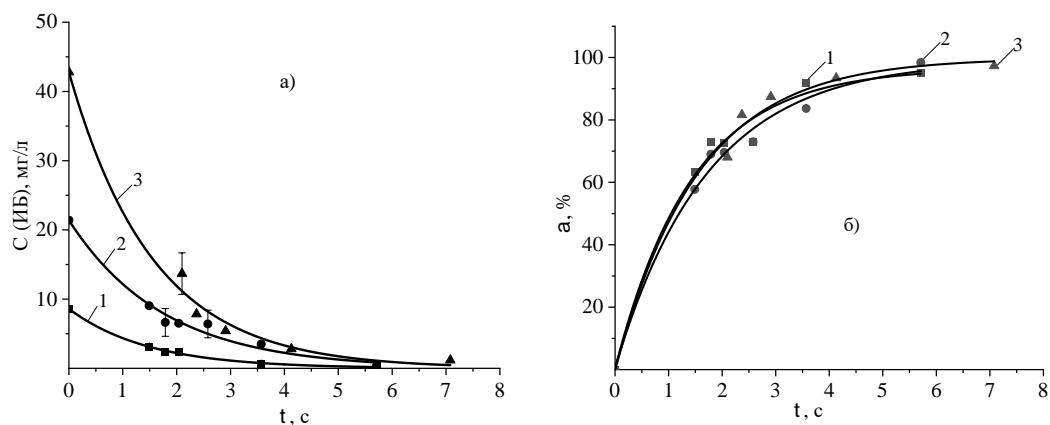


Рис. 2. Кинетика (а) и степень разложения (б) ибупрофена в ДБР.
1, 2, 3 – концентрации 8,6; 21,4 и 42,8 мг/л соответственно

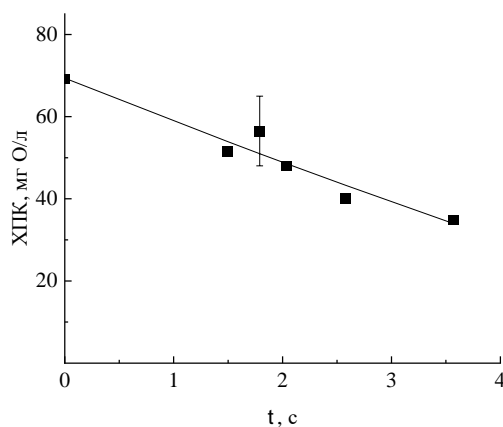


Рис. 3. Изменение показателя ХПК при обработке раствора ибупрофена (C₀ = 21,4 мг/л) в ДБР

Оценка кинетических параметров процесса показала, что константа скорости деструкции составляет $0,62 \text{ с}^{-1}$, а скорость процесса разложения изменяется в диапазоне $(10,5 \div 48,3)$ мкмоль/л·с, что соизмеримо с аналогичными величинами, характеризующими процесс деструкции тетрациклина в ДБР [8]. Энергетическая эффективность процесса составила $(0,002 \div 0,009)$ молекул/100 эВ, что на порядок ниже, чем при разложении тетрациклина $(0,020 \div 0,056)$ молекул/100 эВ [8]), что свидетельствует о крайней устойчивости ибупрофена к окислительным процессам.

Процесс деструкции ибупрофена в реакторе ДБР протекает достаточно эффективно (достигает 98 %), а степень минерализации снижается в два раза, что свидетельствует о его возможности использования для очистки сточных вод фармацевтических производств.

Работа поддержана Министерством высшего образования и науки РФ, проект № FZZW-2023-0010.

Литература

- [1] Pharmaceuticals are in the Drinking Water: What Does It Mean? Rapid Public Health Policy Response Project. School of Public Health and Health Services. April 2008. 11 p.
- [2] Данилов-Данильян В. И. и др. Новые методы оценки биологической активности ксенобиотиков в водных объектах //Методы анализа и контроля качества воды. – 2012. – С. 5–5.
- [3] Самойленко Н.Н., Ермакович И. А. Использование электрохимической деструкции для обезвреживания сточных вод лечебных учреждений //Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2014. – Т. 4. – №. 10 (70). – С. 18–21.
- [4] Abraham P. Nitro-arginine methyl ester, a non-selective inhibitor of nitric oxide synthase reduces ibuprofen-induced gastric mucosal injury in the rat //Digestive diseases and sciences. – 2005. – Т. 50. – С. 1632–1640.
- [5] Gushchin, A. A. Removal of oil products from water using a combined process of sorption and plasma exposure to DBD / A. A. Gushchin, V. I. Grinevich, G. I. Gusev [et al.] // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2018. – Vol. 38. – №. 5. – P. 1021–1033.
- [6] Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод // М.: Химия. – 1984. – С. 448.
- [7] УОР 603-88. Определение примесей CO, CO₂ в водородсодержащем газе и легких газообразных углеводородах методом газовой хроматографии.
- [8] Gushchin A. et al. Reducing the Toxicity of Tetracycline Solutions and the Kinetics of Decomposition under the Action of DBD in Oxygen //Plasma Medicine. – 2019. – Т. 9. – № 2.

ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ ПОР АЛЮМООКСИДНОГО НОСИТЕЛЯ НА ПРОЦЕСС СНИЖЕНИЯ ВЯЗКОСТИ И ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЁЛОЙ НЕФТИ

Ильясов И.Р., Киргизов А.Ю., Ламберов А.А.

Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, Россия, г. Казань. E-mail: ilildar@yandex.ru.

Постоянный рост потребления топлива и истощение запасов легкой и средней нефти приводят к увеличению спроса на разработку и использование тяжелых нефтей и отходов перерабатывающих заводов. Тяжелая нефть характеризуется высокой вязкостью, обусловленной высоким содержанием смол и асфальтенов, которые обычно содержат большое количество серы и тяжелых металлов. Высокая вязкость тяжелой нефти увеличивает трудности при ее добыче, транспортировке и переработке. Поэтому разработка технологий, позволяющих снизить вязкость тяжелых нефтей, а также содержание серы и тяжелых металлов для получения легких дистиллятов, является актуальной задачей.

Переработка тяжелой нефти требует разработку катализаторов с определенным размером гранул, диаметром пор, распределением пор по размерам, общим объемом пор и удельной площадью поверхности. Эти параметры важны для оптимального распределения активной фазы и достижения высокой активности в реакциях гидродесульфуризации, гидродеметаллизации и гидродеасфальтизации. Для процесса удаления серы, азота и гидрирования наиболее важным параметром является удельная площадь поверхности. Чем она выше, тем активнее катализатор в данных реакциях. При этом катализаторы обычно характеризуются низкой активностью в удалении металлов. Напротив, для процессов гидродеметаллизации и гидродеасфальтизации требуются катализаторы с большим диаметром и объемом пор. Но в этом случае реакции удаления серы, азота и гидрирования ненасыщенных соединений протекают с низкой скоростью.

Кроме того, размер пор и общий объем пор важны в процессе дезактивации катализатора. Многие исследователи показали, что катализаторы с большим диаметром и объемом пор дезактивируются с меньшей скоростью.

В настоящее время в большинстве работ представлены данные о влиянии размера пор, их объема и удельной поверхности на работу катализаторов в процессе гидропереработки тяжелых нефтей. Но поровая система оксидов алюминия также характеризуется формой пор. О влиянии формы пор на процессы гидродесульфуризации, гидродеметаллизации и гидродеасфальтизации в литературе не сообщается. Поэтому целью данной работы

являлось оценка влияния формы пор катализаторов на процессы снижения вязкости, удаления серы, тяжёлых металлов и асфальтенов. Для этого были синтезированы Co-Mo катализаторы с использованием γ -Al₂O₃, отличающихся формой пор.

Для изучения влияния структуры пор, включая диаметр пор, объём пор, удельную площадь поверхности и форму пор оксида алюминия на свойства катализаторов, использовали два типа носителей. Первый носитель был получен из гидроксида алюминия псевдобемитной морфологии, который был синтезирован из продукта термохимической активации гиббсита. Вторым носителем был получен из псевдобемита, синтезированного путем предварительного осаждения из растворов алюмината натрия и азотной кислоты.

На основании физических методов исследования было показано, что оксид алюминия, синтезированный из продукта термохимической активации гиббсита, характеризуется удлиненными щелевидными порами. Экструдаты оксида алюминия, полученные из гидроксида алюминия псевдобемитной морфологии, синтезированного осаждением алюмината натрия и азотной кислоты, имеют цилиндрические поры.

Синтез Co-Mo катализаторов на основе двух носителей и последующее испытание в процессе гидрооблагораживания тяжёлой нефти с показателем динамической вязкости 28200 мПа·с (50 °С) показали, что катализатор, синтезированный на носителе с щелевидными порами, характеризуется более низкой активностью в реакциях удаления серы, тяжёлых металлов и асфальтенов по сравнению с катализатором на носителе с цилиндрическими порами. Наличие щелевидных пор приводит к дополнительным диффузионным ограничениям при удалении крупных молекул асфальтенов, а также серосодержащих и металлсодержащих соединений. Оба Co-Mo катализатора обеспечивают значительное снижение вязкости нефти с 28200 мПа·с до 449–485 мПа·с.

КОМПЬЮТЕРНОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СОРБЦИЮ ИОНОВ Cu(II) ЧАСТИЦАМИ НАНОРАЗМЕРНОГО ГЕТИТА

Ильясова Р.Р., Ильясова 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 последнее время наблюдается возрастание интереса специалистов в области компьютерного моделирования для прогнозирования физико-химических процессов без проведения очных экспериментов, что является основным преимуществом данного метода. При этом точность математического прогнозирования и моделирования физико-химических процессов составляет выше 90 % согласно литературным данным [1, 2].

Компьютерное моделирование можно применить и к сорбционным процессам. Сорбция с применением различных сорбентов широко используется для извлечения ценного металлического сырья (Cu (II), Ag(I), La(+3) и др.) из вторичных жидких отходов предприятий. Однако одной из проблем остается недостаточная эффективность применяемых сорбентов, поэтому интерес ученых направлен на разработку новых сорбентов на основе высокодисперсных материалов.

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

Исходя из целей, была поставлена следующая задача: спрогнозировать в компьютерном формате с помощью свободной программной системы для математических вычислений GNU Octave влияние температуры на сорбцию ионов меди (II) частицами наногетита и результатов сорбции, полученных экспериментальным путем.

Наноразмерный гетит FeOОН со средним размером частиц около 20 нм синтезирован студентами химического факультета Уфимского университета науки и технологий по реакции взаимодействия нитрата железа (III) с гидроксидом аммония. Гидротартрат натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ использован в качестве стабилизатора размера частиц наногетита. Сорбция ионов меди (II) проведена в статическом формате.

На рис. 1 и 2 приведен сравнительный анализ результатов компьютерного прогнозирования зависимости сорбции Cu(II) от температуры и экспериментальные данные. Видно, что полученные разными методами результаты аналогичны; увеличение температуры приводит к уменьшению степени извлечения ионов меди (II) частицами наногетита, значит, протекает физическая и обратимая сорбция. При этом оптимальной температурой сорбционного процесса является 20 °С.

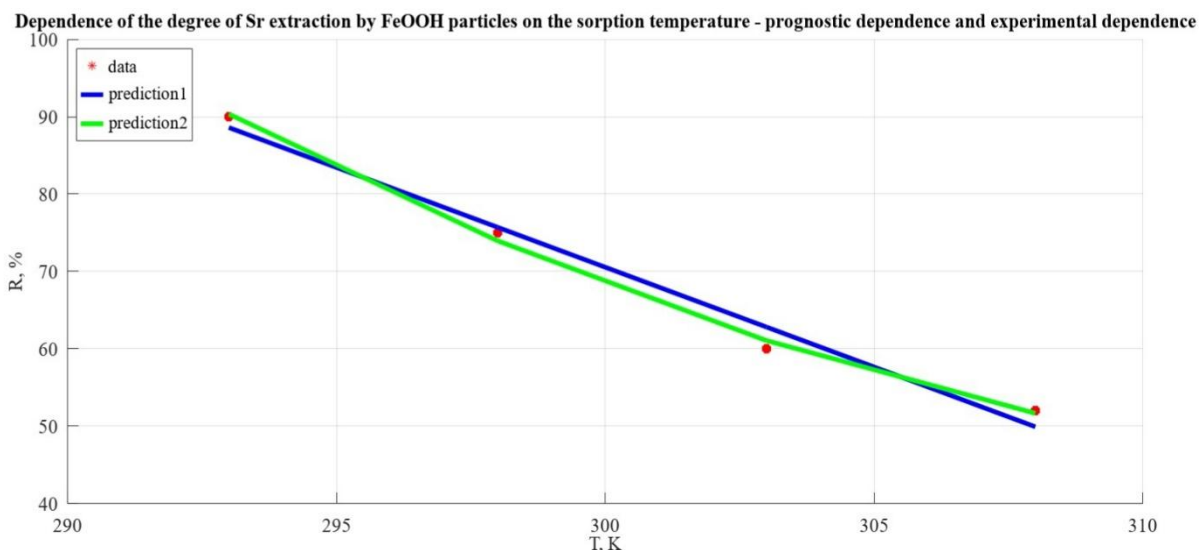


Рис. 1. Зависимость степени извлечения ионов меди (II) частицами наноразмерного гетита от температуры сорбции: data – экспериментальная зависимость, prediction1, prediction2 – прогностические зависимости (в основе полиномы 1 и 2 степени соответственно), а также вывод среднеквадратичного отклонения от температуры сорбции: data – экспериментальная зависимость, prediction – прогностическая зависимость

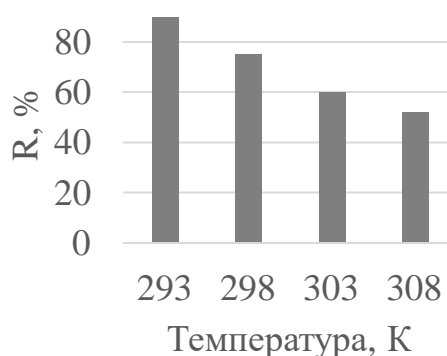


Рис.2. Экспериментальная зависимость степени извлечения ионов меди (II) частицами FeOOH от температуры сорбции

Степень извлечения Cu(II) составила 93 % при оптимальной температуре сорбции.

Следует отметить, что свободная программная система GNU Octave может быть применима для моделирования физико-химических процессов, а также для решения прикладных задач в различных областях химии.

ГИДРИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА НА КОМПОЗИЦИОННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

**Исаева Е.С., Агаева С.Б., Насирова Ф.М., Худиев А.Т.,
Асадов Н.С., Чалабова К.С.**

Институт Нефтехимических Процессов имени Ю.Г. Мамедалиева Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики. Азербайджан, г. Баку.

E-mail: ayten_iskenderova@mail.ru.

В нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности возникает задача повышения октановых чисел смеси углеводородов, в составе которых присутствуют ароматические углеводороды в различных концентрациях. Вопрос гидрирования как индивидуальных ароматических углеводородов, так и их смеси в литературе освещен достаточно подробно [1, 2]. Кроме того, процесс гидрирования ароматических углеводородов, представляет интерес для получения реактивных топлив. В последние годы селективное гидрирование ароматических соединений привлекло значительное исследования внимание исследователей, в связи с высокой коммерческой ценностью получаемых продуктов.

Представленный тезис посвящён исследованию гидрирования бензола в присутствии композиционного катализатора $\text{Me}/\text{HZSM-5}/\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при соотношении бензола к водороду $\text{H}_2/\text{C}_7\text{H}_8=7$, при температуре 180°C и атмосферном давлении.

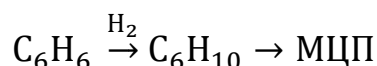
Таблица. Гидропревращение бензола на композиционной каталитической системе.
 $T = 180^\circ\text{C}$, $\text{H}_2/\text{C}_6\text{H}_6 = 7$, $\text{WHSV} = 2 \text{ ч}^{-1}$

Т, мин.	Конверсия C_6H_6 , %	Распределение продуктов реакции, % мас		
		ЦГ	МЦП	C_5 -
15	54.3	40.1	10.2	4.0
30	54.8	44.4	7.8	2.6
45	56.5	47.5	6.6	2.4
60	58.2	50.1	5.9	2.2

Из представленных в таблице данных видно, что бензол подвергается интенсивным гидропревращениям при атмосферном давлении водорода на композиционной каталитической системе. В продуктах превращения бензола содержится метилциклопентан (МЦП) и C_5 -компоненты, но основным продуктом является циклогексан (ЦГ) – первичный продукт отмеченного превращения.

Антибатное изменение выхода ЦГ и МЦП с продолжительностью эксперимента является результатом последовательного превращения, т.е пер-

вичностью гидрирования ароматического кольца и вторичностью изомеризации ЦГ в МЦП, т.е.:



Образование C_5 компонентов продуктов имеет последовательно-параллельный характер. В целом, основной стадией гидропревращений бензола является первая стадия, протекающая гидрированием ароматического ядра. Следовательно, выход первичного продукта (алкил)-циклана, определяет выход последующих продуктов. Таким образом, наличие алкильного заместителя может играть важнейшую роль, как для глубины превращения алкилбензолов, так и в распределение продуктов его превращения [3].

Литература

- [1] Glotov A., Stytsenko V., Artemova M. // Catalysts. 2019. V. 9. P. 1–12.
- [2] Gongbing Z., Yanlu D., Jiang L., He D., Yanga Y., Zhou X. E. // Catal. Sci. Technol. 2018. V. 8. P. 1435–1446.
- [3] Лебедев Н.Н. Химия технология основного органического и нефте-химического синтеза. М. Химия: 1988. 564 с.

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Ni(II) С ЭФИРОМ 18-КРАУН-6 В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Кабиров Д.Н., Сучкова К.Е., Гусев А.А., Усачева Т.Р.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия,
г. Иваново. E-mail: oxt@isuct.ru.*

Создание каталитических систем, которые объединяют в себе свойства металлокомплекса и поверхностно-активного вещества со способностью к молекулярному распознаванию, актуально. Перспективным направлением создания новых высокоселективных катализаторов является применение в катализе принципов супрамолекулярной химии, изучающей организованные ансамбли молекул [1, 2]. Одним из основных достижений химии молекулярных ансамблей стал дизайн соединений, способных к молекулярному распознаванию катионов, анионов, нейтральных молекул. Это позволяет разрабатывать катализаторы, для которых активность и селективность определяется межмолекулярными взаимодействиями типа «гость-хозяин».

К молекулам, обладающим способностью к молекулярному распознаванию, относятся краун-эфиры (рис. 1). Краун-эфиры способны селективно образовывать комплексы с катионами щелочных, щелочноземельных и пе-

редных металлов. При комплексообразовании катион металла включается во внутримолекулярную полость краун-эфира и удерживается в ней благодаря ион-дипольным взаимодействиям с гетероатомами макроцикла. Наиболее устойчивы такие комплексы, у которых размер иона металла соответствует размеру полости молекулы краун-эфира (табл. 1).

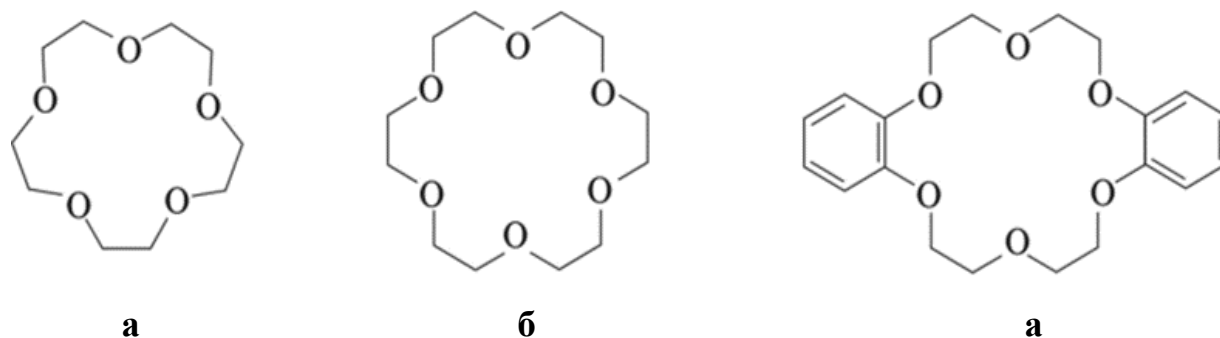


Рис. 1. Структурные формулы некоторых краун-эфиров: а) 15-краун-5, б) 18-краун-6, в) дибензо-18-краун-6.

Таблица 1. Размеры ионных диаметров Ag^+ и Ni^{2+} и полости 18К6 [2]

Катион	Ионный диаметр катиона, Å	Диаметр полости 18-краун-6, Å
Ag^+	2.52	2.6-3.2
Ni^{2+}	1.44	

Ионный диаметр катиона Ag^+ соответствует диаметру полости 18-краун-6 (18К6). Ионный диаметр Ni^{2+} несколько меньше диаметра полости 18К6. Никель традиционно является эффективным катализатором, используется для производства нержавеющей стали, сплавов, антикоррозионных покрытий, производства аккумуляторов. Предполагается, что Ni(II) , связанный в комплекс с 18К6, может проявлять специфические каталитические свойства.

Для оценки эффективности использования комплекса $[\text{Ni18К6}]^{2+}$ в качестве металлокомплексного катализатора необходима информация о термодинамических параметрах комплексообразования в различных средах. В связи с этим, в данной работе методом изотермической калориметрии титрования исследовано взаимодействие Ni(II) с 18К6 в водно-этанольных растворителях состава 0.00, 0.05, 0.10, 0.20 и 0.30 мол.д. EtOH при температуре 298.15 К и определены термодинамические параметры реакции комплексообразования.

Калориметрические эксперименты были выполнены на изотермическом калориметре ТАМ III (TA Instruments, США) в комплектации с калориметрической ячейкой титрования объемом ампулы 20 мл. В каждом составе водного-органического растворителя было выполнено 10–12 добавок раствора титранта (Ni(II)), к растворам (18К6) в калориметрической ячейке ($Q_{\text{смеш}}$).

Тепловой эффект разведения раствора титранта в соответствующем растворителе ($Q_{разв}$) измеряли в отдельном калориметрическом эксперименте и учитывали при определении теплового эффекта комплексообразования ($Q_{компл}$):

$$Q_{компл} = Q_{смеш} - Q_{разв}$$

Изменение энтальпии комплексообразования рассчитано по программе HEAT [3] с использованием значений $Q_{компл}$. Термодинамические параметры реакции образования комплекса $[Ni18K6]^{2+}$ в воде рассчитаны с использованием значения $\lg K[Ni18K6]^{2+} = 1.60$ [2]. Для водных растворов $\Delta_r H = -4.78$ кДж/моль и $T\Delta_r S = 4.35$ кДж/моль. Величина $T\Delta_r S$ рассчитана из уравнения: $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$, в котором $\Delta_r G = -2.303RT \lg K$. Энтальпийная и энтропийная составляющие изменения энергии Гиббса реакции способствуют самопроизвольному протеканию реакции в воде и в водно-этанольных смесях.

Ранее при исследовании комплексообразования серебра(I) с 18К6 в водно-этанольных растворителях было установлено, что с увеличением концентрации этанола устойчивость комплекса $[Ag18K6]^+$ и экзотермичность реакции возрастает [4]. Такой эффект растворителя обусловлен ослаблением сольватации реагентов при переходе от воды к водно-этанольным смесям. В случае образования комплекса $[Ni18K6]^{2+}$ рост содержания этанола также приводит к увеличению экзотермичности комплексообразования при незначительном изменении устойчивости комплекса. Устойчивость комплекса $[Ag18K6]^+$ выше, чем устойчивость комплекса $[Ni18K6]^{2+}$ во всем исследованном диапазоне составов водно-этанольного растворителя, что соответствует принципу комплементарности [1, 2]. Однако комплексообразование Ni(II) с 18К6 более экзотермично.

Полученные результаты могут представлять научный и практический интерес для разработки наукоемких технологий использования никель-содержащих катализаторов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00526, <https://rscf.ru/project/23-23-00526>, с использованием ресурсов Центра совместного использования научного оборудования ISUCT (при поддержке Министерства науки и высшего образования России, грант № (075-15-2021-671).

Литература

- [1] Лен Ж.-М. // Наука, Новосибирск. 1998. 334 с.
- [2] Хираока М. // М.: Мир. 1986. 363 с.
- [3] Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // Журн. неорг. химии. 1982. Т. 27. № 9. С. 2169–2172.
- [4] Усачева Т.Р., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., и др. // Известия высших учебных заведений серия: химия и химическая технология. 2000. Т. 43. № 5. С. 87–89.

ПРИРОДА РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОКИСЛЕНИИ СО НА ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Каичев В.В.¹, Сараев А.А.¹, Федоров А.В.², Герасимов Е.Ю.¹

¹Институт катализа СО РАН, Россия, г. Новосибирск.

E-mail: vvk@catalysis.ru.

²Институт катализа имени Лейбница, Германия, г. Росток.

Представлены результаты кинетических исследований окисления СО на катализаторах Pd/TiO₂. Исследования проводились в проточно-циркуляционном реакторе в избытке кислорода ($P_{O_2}/P_{CO} = 10$) при низких температурах порядка 100 °С. Установлено, что удельная активность катализаторов увеличивается при уменьшении размера наночастиц палладия. ТОF для катализаторов со средним диаметром нанесенных наночастиц палладия 1 и 3 нм составляет 0.14 и 0.022 с⁻¹, соответственно. Т.е. отличается в 6 раз при 85 °С. Однако энергия активации составляет 76 и 58 кДж/моль, соответственно, что указывает на различия в механизме окисления СО. Результаты *in situ* XANES и EXAFS исследований показали, что частицы малого размера нестабильны в условиях реакции – происходит окисление палладия с образованием PdO. Большие наночастицы стабильны и состоят из атомов палладия преимущественно в металлическом состоянии. Следовательно, увеличение удельной активности палладиевых катализаторов с уменьшением размера нанесенных наночастиц связано с окислением палладия под воздействием реакционной среды. Оксид палладия более активен в низкотемпературном окислении СО, чем металлический палладий [1]. Наблюдаемые изменения в энергии активации можно объяснить тем, что на металлическом палладии окисление СО происходит по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда, а на поверхности оксида палладия – по механизму Марса-Ван Кревелена. В первом случае СО реагирует с хемосорбированными на поверхности металлического палладия атомами кислорода, во втором случае – с решеточным кислородом оксида палладия. Различия в природе активного кислорода приводят к различиям в энергии активации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации: Соглашение № 075-15-2022-263. Эксперименты проводились на УНУ Станция EXAFS спектроскопии.

Литература

- [1] Kaichev V.V., Vinokurov Z.S., Saraev A.A. // Catalysis Science & Technology, 2021, V. 11, P. 4392–4397.

Ni/CeO₂–SnO₂ КАТАЛИЗАТОРЫ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА, ПРИГОТОВЛЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЛАТНЫХ МЕТОДОВ

Каплин И.Ю., Зорина А.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Россия, г. Москва. E-mail: kaplinigormsu@gmail.com.

Диоксид углерода и метан составляют основной объем парниковых газов и представляют ключевую причину изменения климата на планете. Среди существующих способов переработки метана особый интерес представляет процесс углекислотной конверсии (УКМ), в котором одновременно задействованы два наиболее распространенных парниковых газа – CO₂ и CH₄, – а преимущественным продуктом является синтез-газ – ценный источник углеводородного сырья. Процесс эффективно протекает в присутствии бинарных оксидных катализаторов, содержащих металлический никель в качестве активного компонента. Такие системы недороги и просты в приготовлении, однако подвержены значительной дезактивации углеродом [1].

Целью настоящей работы являлось выявление причин влияния метода синтеза носителя в катализаторах состава Ni/CeO₂–SnO₂ (мол. отн. Ce:Sn = 9:1) на их каталитические свойства (активность, селективность и стабильность) в реакции УКМ.

Синтез смешанных оксидов проводили в присутствии различных темплатов – органических (P123 и СТАВ) и биологического (сосновые опилки, SD, *sawdust*). Прекурсоры оксидов прокаливали при 800 °С, никель (3 масс. %) вводили методом влажной пропитки. Восстановление катализаторов (100 мг) проводили в токе 10 об.% H₂/N₂ в течение 1 ч. при 750 °С перед каталитическими испытаниями. Эксперименты проводили при 800 °С с использованием реакционной смеси: CH₄:CO₂:N₂ = 1:1:2 ($F_0 = 35$ мл/мин). Анализ продуктов осуществляли с помощью газового хроматографа Хроматэк-Кристалл 5000.2.

Для оценки каталитической активности полученных систем исследовали конверсию метана и диоксида углерода, а также селективность по монооксиду углерода во времени в потоке реакционной смеси (рис. 1). Все катализаторы проявляют активность в реакции УКМ при температуре 800 °С в исследуемом временном диапазоне (250–350 минут). В течение первых 50 минут заметно снижаются конверсия метана и диоксида углерода в эксперименте с образцами Ni/CeSn-СТАВ и Ni/CeSn-SD; для системы Ni/CeSn-P123 понижение не так значительно, начальные значения данных

параметров сохраняются практически постоянными на протяжении 350 минут. Стационарная конверсия метана составляет 3 и 5 %, а диоксида углерода – 10 и 23 % для катализаторов Ni/CeSn-CTAB и Ni/CeSn-SD соответственно. Наиболее высокие показатели обеспечивает образец Ni/CeSn-P123: $X(\text{CH}_4)_{\text{ст}} = 11\%$, $X(\text{CO}_2)_{\text{ст}} = 29\%$. Для всех систем конверсия диоксида углерода превышает конверсию метана, что говорит о протекании побочной реакции образования водяного пара при взаимодействии диоксида углерода и водорода [2].

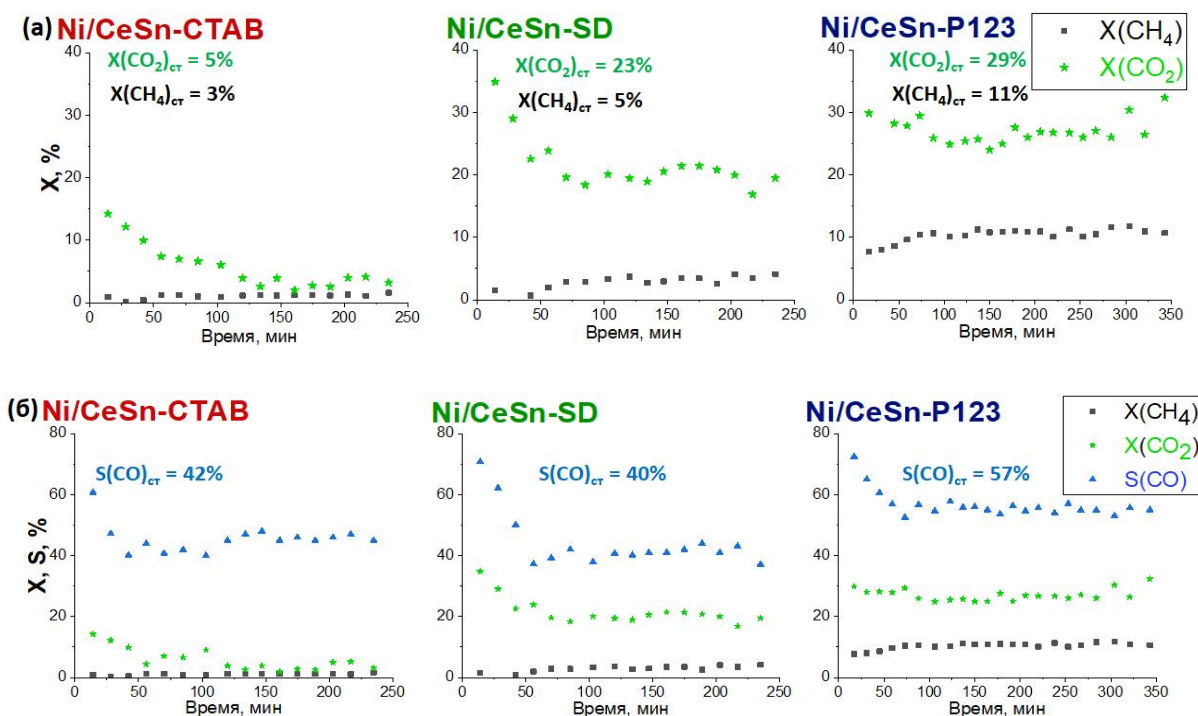


Рис. 1. Зависимости (а) конверсии метана ($X(\text{CH}_4)$), диоксида углерода ($X(\text{CO}_2)$) и (б) селективности по монооксиду углерода ($S(\text{CO})$) от времени в потоке реакционной смеси в присутствии катализаторов Ni/CeSn-CTAB, Ni/CeSn-SD, Ni/CeSn-P123

Стационарная селективность по отношению к монооксиду углерода близка для образцов на основе CTAB и SD и составляет около 42 % и 40 % соответственно, тогда как для Ni/CeSn-P123 значение селективности составляет 57 %.

При низких конверсиях метана рассчитали наблюдаемую скорость расходования метана из предположения дифференциального режима работы реактора (уравнение (4)). При таком условии можно полагать, что весь объём катализатора взаимодействует с реакционной смесью, в которой концентрация исходного реагента остается практически постоянной. Значения $r_{\text{набл.}}(\text{CH}_4)$ составили: 0.7 и 1.9 [ммоль/ $\Gamma_{\text{кат.}} \cdot \text{с}$] для образцов Ni/CeSn-CTAB и Ni/CeSn-SD соответственно, и существенно более высокое – 5.7 [ммоль/ $\Gamma_{\text{кат.}} \cdot \text{с}$] для Ni/CeSn-P123.

Подробные исследования методами СЭМ-ЭДА, РФЭС, ТПВ, КР, магнитометрии и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота позволили

выявить влияние химического состояния элементов на поверхности, а также текстурных и морфологических характеристик полученных систем на их активность и стабильность в реакции УКМ.

Образец на основе СТАВ отличается наименьшей степенью взаимодействия компонентов. На поверхности оксидных носителей присутствуют места локальной концентрации фазы SnO_2 или смешанного оксида $\text{Ce}_z\text{Sn}_{1-z}\text{O}_{2-\delta}$ с повышенным содержанием олова. В образцах после модификации никель представлен в виде слабо взаимодействующих с носителем частиц оксида никеля диаметром порядка 10 нм, и также формирует фазу смешанного оксида $\text{Ni}_y\text{Ce}_x\text{Sn}_{1-x-y}\text{O}_{2-\delta}$ в приповерхностном слое.

Для носителя на основе биотемплата характерно равномерное распределение в приповерхностном слое фазы $\text{Ce}_z\text{Sn}_{1-z}\text{O}_{2-\delta}$ с повышенным содержанием олова. Никель присутствует в нанесенном катализаторе в виде фазы смешанного оксида $\text{Ni}_y\text{Ce}_x\text{Sn}_{1-x-y}\text{O}_{2-\delta}$, либо интеркалирует в кристаллическую решетку в виде отдельных ионов Ni^{2+} . Также присутствует доля частиц оксида никеля, сильно взаимодействующих с носителем.

Образец на основе P123 отличается промежуточной относительно остальных систем степенью взаимодействия компонентов. На поверхности оксидного носителя присутствует мелкодисперсный диоксид олова. Фаза смешанного оксида $\text{Ce}_z\text{Sn}_{1-z}\text{O}_{2-\delta}$ с повышенным содержанием олова концентрируется в объеме образца. В образце после модификации никель в основном концентрируется на поверхности в виде мелкодисперсных частиц оксида никеля небольшого диаметра (3 нм). В образце не исключено также присутствие SnO_x на поверхности частиц никеля. Катализатор Ni/CeSn-P123 показал наименьшую потерю активности в реакции УКМ по сравнению с другими исследованными системами (деактивация уменьшалась в ряду Ni/CeSn-СТАВ > Ni/CeSn-SD > Ni/CeSn-P123). Лучшие кинетические характеристики данного образца можно объяснить оптимальными относительно других систем размерами и дисперсностью металлических частиц, а также степенью их взаимодействия с носителем.

Работа выполнена при поддержке Программы развития МГУ имени М.В. Ломоносова

Литература

- [1] Usman M., Daud W.M.A.W., Abbas H. F. Dry reforming of methane: Influence of process parameters—A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015. V. 45. P. 710–744.
- [2] Kambolis A., Matralis H., Trovarelli A., Papadopoulou Ch. // Applied Catalysis A: General. 2010. V. 377. P. 16–26.

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФОКАТИОНИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ

**Каримов О.Х.¹, Медведева А.С.¹, Недорода В.В.¹, Логинова М.Е.²,
Мовсумзаде Э.М.², Флид В.Р.¹**

¹МИРЭА – Российский технологический университет, Россия, г. Москва.

E-mail Karimov.oleg@gmail.com.

²Уфимский государственный нефтяной технический университет, Россия,
г. Уфа.

Сульфокатионитные катализаторы имеют широкую востребованность благодаря успешному внедрению в промышленных нефтехимических процессах. При этом в последнее время особый интерес вызывают новые способы получения носителей для таких катализаторов на основе углеродных материалов из возобновляемого сырья, в частности растительного, и отдельных его компонентов (биополимеров – целлюлозы, лигнина – и их производных).

Так, лигносульфонаты (или сульфитные лигнины) представляют собой полимеры сложной структуры, содержащие различные функциональные группы (например, SO₃H-, OH- и COOH-группы). Наличие в структуре сульфогрупп, с одной стороны, представляет интерес для использования лигносульфонатов в качестве сульфокатионитов (применяемых как в водоочистке, так и в кислотном катализе), однако, с другой стороны, наличие исходных катионов металлов в их структуре делает их инактивными в катализе [1]. Тем не менее возможность модифицирования лигносульфонатов (в частности, путем дополнительного сульфирования) позволяет получать новые полифенольные полимерные катализаторы без проведения предварительной высокотемпературной карбонизации.

Ранее нами были проведены исследования по получению сульфокатионитов на основе лигносульфонатов путем его дополнительного сульфирования. Каталитические свойства были исследованы в реакции дегидратации трет-бутилового спирта. При этом катализ проводился как в жидкой, так и в газовой фазе, максимальные выходы изобутилена составили соответственно 43,2 % и 60,6 % [2]. Однако, в контактном газе наблюдалось появление химических соединений, свидетельствующих о частичном разрушении лигносульфонатного катализатора в результате его деполимеризации в водно-спиртовой среде.

Для повышения стабильности структуры сульфокатионита была предложена предварительная стадия обработки сульфированного лигносульфоната водяным паром [3], в результате которой происходит частичная депо-

лимеризация лигносульфоната с выделением серосодержащих легколетучих соединений. Количество каталитически активных SO_3H -групп в сульфокатионите в результате обработки водяным паром снижается с 1,1 ммоль/г до 0,6 ммоль/г, однако, получаемый таким образом катализатор демонстрирует стабильность в условиях проведения жидкофазной реакции дегидратации трет-бутилового спирта при температуре 100 °С и дает высокий выход изобутилена 87,5 %. Хороший каталитический эффект при низком содержании активного компонента (особенно в сравнении с промышленными сульфокатионитами) может объясняться высокой доступностью имеющихся на поверхности сульфогрупп, а также синергичным эффектом от других кислых OH - и COOH -групп лигносульфоната.

Литература

- [1] Каримов О.Х., Флид В.Р., Мовсумзаде Э.М., Каримов Э.Х., Неклюдов К.А., Бенеташвили И.А. // Материалы V Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». Иваново: ФГБОУ ВО Иван. гос. хим.-техн. ун-т. 2021. С. 341–343.
- [2] Каримов О.Х., Каримов Э.Х., Великоиваненко А.Д., Недорода В.В., Флид В.Р., Мовсумзаде Э.М. Влияние адсорбции воды на каталитические свойства модифицированного лигносульфоната // Материалы конференции «VI Всероссийский научный симпозиум «Физикохимия поверхностных явлений и адсорбции». – ФГБОУ ВО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново. 2022. – С. 81–83.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА НАНЕСЕНИЯ ЧАСТИЦ РОДИЯ НА НОСИТЕЛЬ ZrO_2 НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ РАСКРЫТИЯ ЦИКЛА ЦИКЛОГЕКСАНА

Картавова К.Е., Машкин М.Ю., Кустов А.Л.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Россия, г. Москва. E-mail: ms.niyka@mail.ru.

Высококачественные топлива в настоящее время очень востребованы, и спрос на них неуклонно растет. Однако существует проблема соблюдения норм дизельного топлива по цетановому числу и содержанию полиароматических углеводородов. Гидрирование полиароматических соединений может частично решить проблему и снизить содержание полиароматических соединений, но получение нафтеновых веществ не решает проблему цетанового числа, поэтому следует применять процесс раскрытия цикла [1]. Сравнение цетановых чисел различных углеводородов показывает, что наиболее предпочтительными являются линейные алканы. При

этом существенную роль играет длина углеродной цепи: чем длиннее цепь, тем выше цетановое число. Поэтому необходимо создать высокоактивные и селективные катализаторы реакции раскрытия цикла для улучшения цетанового числа дизельного топлива.

Для исследования процесса раскрытия цикла используют различные циклические углеводороды: в основном декалин, но также тетралин, пергидроиндан, метилциклогексан и др. В качестве модельной реакции раскрытия цикла можно использовать циклогексан, так как молекула циклогексана является простейшим циклическим углеводородом с хорошей стабильностью [1].

Катализаторы, применяемые в реакции раскрытия цикла, могут быть монофункциональными кислотными катализаторами или металлическими катализаторами, нанесенными на кислые или неокислотные носители с образованием бифункциональных или монофункциональных металлических катализаторов соответственно.

Несмотря на попытки использования катализаторов, не содержащих благородных металлов, наиболее активными и селективными до сих пор остаются катализаторы на основе Ir, Rh, Ru и Pt.

Оценке влияния природы носителя на каталитическую активность посвящено большое количество работ: обычно применяются традиционные носители, такие как цеолитные материалы или пористый оксид алюминия, кремнезем или диоксид титана [2]. Доказано, что определенную роль в этом процессе играют как кислотные центры носителя, так и металлические центры. Сообщалось, что кислотные центры средней силы благоприятствуют процессу раскрытия цикла наряду с изомеризацией и крекингом, однако процесс крекинга играет существенную роль в том случае, когда в цеолите присутствуют сильные кислотные центры [1].

Настоящая работа направлена на приготовление Rh-содержащих катализаторов на основе оксида циркония, их физико-химическую характеристику и каталитические испытания в реакции раскрытия циклогексанового цикла с целью изучения влияния носителя на каталитическую активность и селективность в отношении определенных продуктов.

В работе изучено влияние добавок, меняющих кислотно-основные и текстурные свойства носителя таких как La, W, Y, Si, Ti, а также способа нанесения частиц родия на носитель ZrO_2 – по влагоемкости, из избытка водного раствора, методом осаждения частиц мочевиной и аммиаком, и другими методами. Образцы были исследованы методами СЭМ-РСМА, РФА, по результатам которых был определен качественный и количественный состав поверхностных слоев катализаторов. Синтезированные катализаторы были исследованы в реакции раскрытия цикла циклогексана. На основании каталитических экспериментов было установлено, что носитель оказывает влияние на каталитическую активность катализатора. Показано, что наибольшая конверсия циклогексана достигается при осаждении

мочевинной, наибольшая селективность по н-гексану – при приготовлении катализатора методом core-shell.

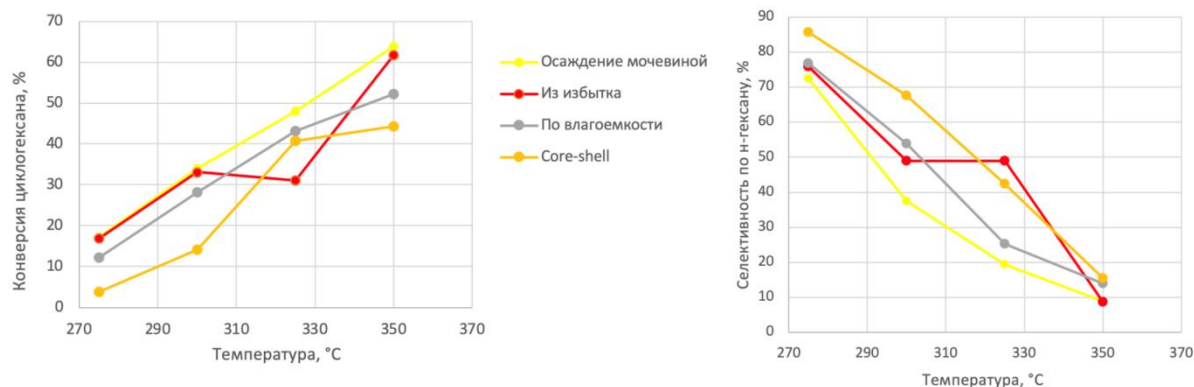


Рис. 1. Конверсия циклогексана и селективность по н-гексану для катализаторов, приготовленными разными способами

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект No 075-15-2021-591).

Литература

- [1] Кустов Л.М. Раскрытие циклов ароматических и нафтеновых углеводородов – новый путь улучшения качества топлива // Катализ в промышленности. 2011. No 4. С. 18–30.
- [2] Kustov L.M., Kustov A.L. Ring Opening of Naphthenic Hydrocarbons on Zeolite Catalysts // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2020. Vol. 94. No 2. P. 317–392.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКООКТАНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ БЕНЗИНА ИЗ ГАЗОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

**Касумов А.А., Джамалова С.А., Агаева С.Б., Тагиева Ш.Ф.,
Гаджизаде С.М., Исмаилова З.Р., Агаева Т.Ф., Зейналова С.Х.**

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева Азербайджан,
г. Баку. E-mail: tshaxla@mail.ru.*

Цель исследования – получение высокооктановых компонентов бензина каталитическим превращением углеводородов газов каталитического крекинга. Катализатором процесса являлся промышленный цеолитсодержащий катализатор каталитического крекинга ОМНИКАТ-210П, модифицированный Ni, Co, Cr. Модифицирование проводилось пропиткой нитратами солей Ni, Co, Cr из расчета равного атомного соотношения металлов – 2 % масс на цеолит. Катализаторы прокаливались 2 часа при 400

и 3 часа при 500 °С в токе воздуха и подвергались активации при пониженных давлениях и температурах 500–570 °С.

В качестве сырья использовали пропилен и пропан-пропиленовую фракцию (ППФ).

Каталитические свойства изучали в условиях непрерывного ведения процесса в течении 24 часов на проточной установке (объем катализатора 30 мл) при температуре 280 °С, объемной скорости подачи сырья 200 ч⁻¹, атмосферном давлении. Перед опытом установка продувалась воздухом при температуре 150–160 °С в течении 1,5–2 ч.

Анализ исходного сырья и продуктов его превращения осуществляли на хроматографе «Хром-5» с пламенно-ионизационным детектором; разделительная колонка с внутренним диаметром 3 мм длиной 7,5 м; разделительная фаза – твердый носитель, инзенский кирпич с размерами зерен 0,2–0,25 мм, на который было нанесено 8 % вазелинового масла; температура колонки – 40 °С.

При превращении индивидуального пропилена конверсия составляет 39,6 %, с селективностью по изопарафинам 23,9 %, конверсия же ППФ составляет 99,2 % при селективности 59,5 %. Октановое число полученного компонента бензина составляет 92п – по исследовательскому методу, а по моторному – 83п.

РАЗРАБОТКА И УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПАРАФИНОВЫХ И АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

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

*Открытое Акционерное Общество Научно-исследовательский институт
«Ярсинтез», Российская Федерация, г. Ярославль. E-mail: nil22@yarsintez.ru.*

В настоящее время многие важнейшие нефтехимические продукты получают дегидрированием соответствующих углеводородов на алюмохромовых либо железоксидных катализаторах.

ОАО НИИ «Ярсинтез» имеет огромный опыт исследования, разработки и внедрения в промышленность процессов получения различных нефтехимических продуктов дегидрированием соответствующих углеводородов и катализаторов для них. Кроме того, ОАО НИИ «Ярсинтез» осуществляет промышленный выпуск катализаторов дегидрирования.

В настоящей работе изложены результаты исследований по разработке и усовершенствованию алюмохромовых катализаторов дегидрирования изобутана, пропана, а также железоксидных катализаторов дегидрирования этилбензола.

В работе приводятся данные по расчетам термодинамического равновесия дегидрирования различных углеводородов. Общим для всех процессов дегидрирования является эндотермический эффект реакции (~ 30 ккал/моль) и увеличение объема реакционной смеси. Универсальный вывод из расчетов термодинамического равновесия – практически значимые значения равновесных конверсий в реакциях дегидрирования начинаются с температур выше 540 °С, с ростом температуры и снижением парциального давления в системе возрастают.

В ОАО НИИ «Ярсинтез» разработаны новые оригинальные катализаторы ИМ-2207 для процесса дегидрирования изобутана и ИМ-2212 для процесса дегидрирования пропана, обладающие более высокими каталитическими и прочностными характеристиками (рис. 1). В широком диапазоне было изучено влияние технологических параметров на показатели процесса дегидрирования. Изучено влияние температуры и объемной скорости на коксообразование на катализаторе ИМ-2212 в процессе дегидрирования пропана. Разработана технология производства катализаторов ИМ-2207, ИМ-2212. Определены оптимальные технологические параметры процесса дегидрирования. Уточнена математическая модель реактора и регенератора, а также предложена новая конструкция реактора, позволяющая стабильно работать на высоких скоростях подачи сырья.

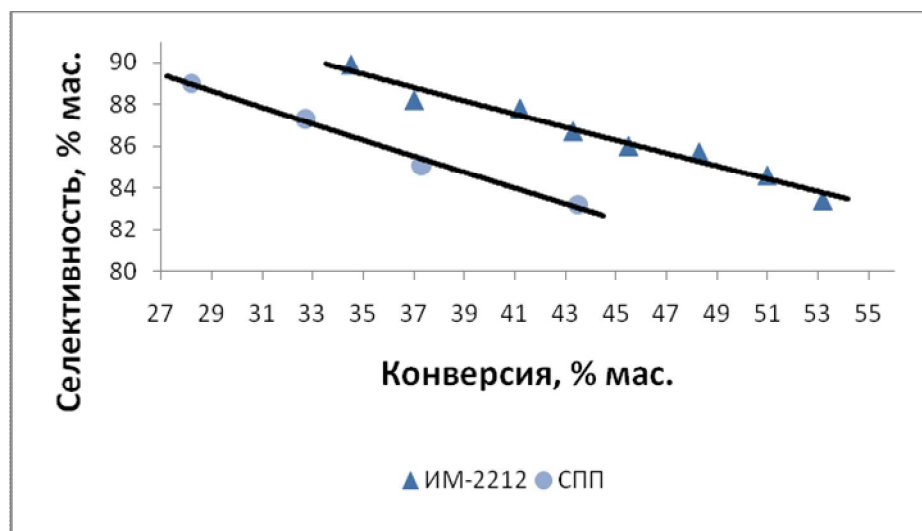


Рис. 1. Результаты дегидрирования пропана на катализаторах ОАО НИИ «Ярсинтез»

Изложены результаты по разработке нового катализатора получения стирола дегидрированием этилбензола КДЭ-2. Изучено влияние окислительно-восстановительных свойств газовой атмосферы твердофазного синтеза на фазовый состав моно- и полиферритов, как активной фазы катали-

затора. Установлено, что в атмосфере водяного пара образование фазы моно- и полиферритов щелочных металлов интенсифицируется. Изучение закономерностей формирования прочностных характеристик катализатора позволило существенно увеличить его механическую прочность. Показано, что катализатор КДЭ-2 по своим техническим характеристикам находится на уровне лучших мировых аналогов.

МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА ZSM-5, СИНТЕЗИРОВАННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТА, ДЛЯ ИЗОМЕРИЗАЦИИ КСИЛОЛОВ

Киреев Г.А., Демихова Н.Р., Глотов А.П.

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, г. Москва, Россия.

E-mail: chemist.kireev@gmail.com.

Цеолит ZSM-5 является одним из наиболее распространённых компонентов гетерогенных катализаторов, широко применяемых во многих нефтехимических процессах, таких как крекинг, изомеризация, ароматизация и алкилирование [1].

Классический гидротермальный синтез цеолита ZSM-5 хорошо изучен и заключается в приготовление алюмосиликатного геля с органическим темплатом в качестве структурообразующего агента. Одно из современных направлений по модификации синтеза ZSM-5 – использование недорогих природных материалов в качестве предшественников оксидов кремния и алюминия: золы рисовой шелухи, каолина, ректорита, перлита, диатомита и палыгорскита.

Среди множества органических темплатов, которые используются при синтезе цеолита ZSM-5, наиболее эффективным считается бромид тетрапропиламмония ТРАВг. Однако существуют очевидные недостатки синтеза с использованием органического структурообразующего агента, такие как высокая стоимость производства, загрязнение сточных вод и воздуха в результате термического разложения органических веществ.

В настоящее время ведется много работ, направленных на разработку экономически выгодного и экологически безопасного способа производства цеолита ZSM-5 [2].

В данной работе был синтезирован цеолит ZSM-5 темплатным и бес-темплатным способами с использованием нанотрубок галлуазита в качестве прекурсора оксидов кремния и алюминия. Приготовленные функцио-

нальные материалы формовали, связующим был выбран бемит. Нанесение платины осуществляли методом пропитки по влагоемкости раствором $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

На всех этапах синтеза образцы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа. Катализаторы исследовали в изомеризации ароматической фракции С-8 на лабораторной установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора в интервале температур 360–420 °С, объемной скорости подачи сырья (ОСПС) = 4–6 ч⁻¹, давлении водорода 1,0 МПа и соотношении $\text{H}_2/\text{сырье} = 1200$ нл/л.

Приготовленные катализаторы обладают высокой активностью в процессе изомеризации ароматической фракции С-8: при их использовании удалось достичь 100 % конверсии этилбензола. В присутствии катализатора, полученного темплатным методом, образуются изомеры триметилбензола, из чего можно сделать вывод, что он способствует протеканию процесса изомеризации параллельно по двум маршрутам – моно- и бимолекулярному [3]. Катализатор, синтезированный без использования темплата, в большей степени инициирует реакции, протекающие по мономолекулярному маршруту, что приводит к уменьшению количества побочных реакций (диспропорционирование, трансалкилирование и деалкилирование). Соотношение пара/орто-изомеров в полученном продукте практически не меняется с повышением температуры и ОСПС. Максимальное значение (1,09) достигается на бестемплатном катализаторе при 360 °С и ОСПС = 6 ч⁻¹.

Исследование выполнено в рамках Государственного задания РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина FSZE-2022-0002 «Катализаторы на основе наноструктурированных материалов для процессов переработки углеводородсодержащего сырья в компоненты моторных топлив и нефтехимические полупродукты».

Литература

- [1] Guisnet M., Gilson J. P. Zeolites for cleaner technologies //London: Imperial College Press. – 2002. – Т. 3. – 388 с.
- [2] Demikhova N. R. et al. Micro-mesoporous catalysts based on ZSM-5 zeolite synthesized from natural clay nanotubes: Preparation and application in the isomerization of C-8 aromatic fraction //Chemical Engineering Journal. – 2023. – Т. 453. – ID 139581.
- [3] Demikhova N. R. et al. Isomerization of Xylenes (a Review) //Petroleum Chemistry. – 2021. – Т. 61. – № 11. – С. 1158–1177.

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ ГАЛОГЕНИД-ИОНОВ НА ПОТЕНЦИАЛ МАКСИМУМА ЕМКОСТИ ЗОЛОТОГО ЭЛЕКТРОДА В НИТРАТ-ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Кириллова Е.В.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Россия, г. Екатеринбург.

E-mail: e.kirillova@ihte.uran.ru.

Исследование емкостных свойств систем твердый металлический электрод – расплав галогенида щелочного металла в смеси с низкоплавким растворителем (в данном случае нитратом щелочного металла) позволяет значительно расширить температурный интервал изучения адсорбции галогенид-ионов в расплавленных солях в сторону более низких температур. Обнаруженное в работах [1, 2] аномальное поведение емкости золотого электрода в расплаве KNO_3 с различными добавками KCl в настоящей работе изучали более подробно в расплаве KNO_3 с добавками KBr , а также в расплаве NaNO_3 с добавками NaBr . Исследования проводили при $T = 623 \text{ K}$ в диапазоне частот переменного сигнала 3 Гц–30 кГц, амплитуда 5 мВ. Диапазон концентраций галогенида щелочного металла в нитрате того же металла составлял 0.5–10 мол. %.

В нитратах натрия, калия без добавки галогенида на кривых зависимости емкости от потенциала наблюдаются два основных минимума, соответствующих началу роста катодного и анодного тока на вольтамперной кривой. Появление галогенид-иона в электролите ведет к существенному росту величины емкости в области поляризации положительнее потенциала минимума емкости, однако при этом на определенном отрезке емкость, наоборот, падает, и на емкостной кривой в промежутке между основными минимумами появляется небольшой «горб» (рис. 1). Такое падение емкости предположительно вызвано неэлектростатической адсорбцией галогенид-иона на поверхности золота, которая приводит к экранированию положительного заряда электрода и, как следствие, к появлению дополнительного максимума на кривой в области положительнее потенциала минимума емкости.

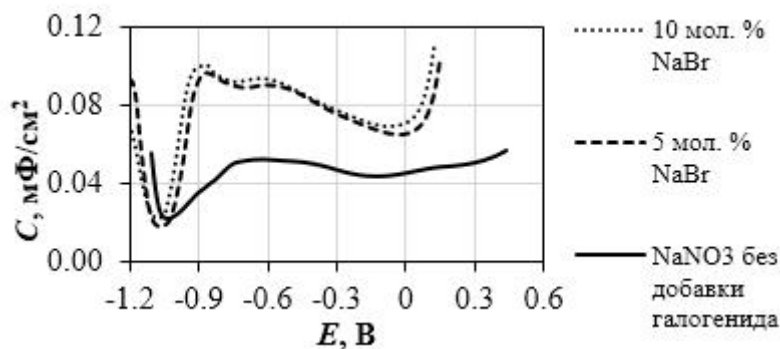


Рис. 1. Емкость золотого электрода в расплаве NaNO_3 с добавкой NaBr , $T = 623 \text{ K}$, $f = 10 \text{ кГц}$

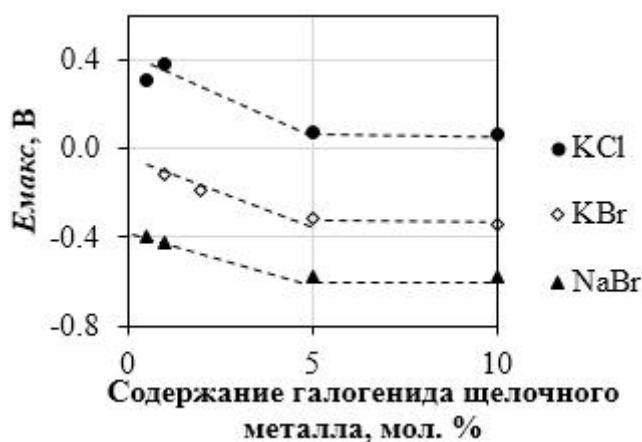


Рис. 2. Зависимость потенциала анодного максимума емкости золотого электрода в галогенид-нитратных смесях от концентрации галогенида щелочного металла, $T = 623 \text{ K}$, $f = 30 \text{ кГц}$

Увеличение концентрации галогенидной соли в галогенид-нитратной смеси до 5 мол. % включительно ведет к линейному смещению потенциала дополнительного анодного максимума емкости («горба») в отрицательную область. При повышении содержания выше 5 мол. % концентрация галогенида перестает влиять на положение максимума как для хлоридных, так и для бромидных смесей (рис. 2).

Литература

- [1] Кириллова Е.В., Степанов В.П. // Расплавы. 2019. Т. 6. С. 549–557.
 [2] Кириллова Е.В., Степанов В.П. // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: сб. науч. трудов. Екатеринбург: Издательский Дом «Ажур», 2020. С. 151–153.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ RU-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ГАЛЛУАЗИТА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА БЕНЗИНА РИФОРМИНГА

Климовский В.А., Засыпалов Г.О., Абрамов Е.С.

«Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», Россия, г. Москва.

E-mail: vovan.klimovsky@gmail.com.

С каждым годом увеличивается спрос на жидкие моторные топлива, в частности на бензин и дизель. Вместе с этим ужесточаются требования к качеству самих топлив, а также к количеству и составу выбрасываемых двигателями выхлопных газов. Одним из основных показателей, регламентируемых современными стандартами, является содержание в бензине ароматических соединений, и в особенности бензола. Удалить его можно с помощью экстракции, регулирования начальной температуры кипения сырья риформинга или алкилирования риформата. Однако, с экономической точки зрения наиболее эффективным методом является селективное гидрирование бензола. Основным недостатком данного метода является резкое снижение октанового числа бензина при исчерпывающем гидрировании ароматических соединений. Применение селективных катализаторов позволяет удалить бензол из бензина риформинга не затрагивая другие арены.

Нанесенные катализаторы наиболее эффективны в селективном гидрировании бензола. Перспективным является использование в качестве активной фазы переходных металлов, или металлов платиновой группы, а в качестве носителя упорядоченных мезопористых структур типа SBA-15, HMS, MCM-41 [1]. Упорядоченные мезопористые силикаты лишены недостатков цеолитов, микропористая структура которых осложняет диффузию разветвленных органических субстратов к активным центрам катализаторов, что приводит к дезактивации. Одним из таких силикатов является MCM-41, который обладает высокоупорядоченной гексагональной двумерной структурой, однородным распределением пор по размерам (2–4 нм), большой удельной площадью поверхности ($\sim 1000 \text{ м}^2/\text{г}$), но низкой термической стабильностью (700 °С) и механической прочностью (225 МПа). Для того, чтобы устранить описанные недостатки, MCM-41 армируют более прочными материалами. В качестве такого материала особый интерес представляют нанотрубки из природных глин, например, галлуазит. Он характеризуется сравнительно высокой удельной площадью поверхности и умеренной кислотностью, что делает галлуазит перспектив-

ным носителем для катализаторов селективного удаления бензола из бензина риформинга.

В данной работе были синтезирован Ru-содержащий катализатор на основе композитного материала, состоящего из упорядоченного мезопористого оксида кремния типа MCM-41 армированного алюмосиликатными ГНТ. Активность синтезированного катализатора была изучена в гидрировании бензиновой фракции каталитического риформинга в диапазоне температур 60–150 °С и давлений H_2 от 1,5 до 6.0 МПа в реакторах периодического действия. При этом молярное соотношение субстрат/ металл варьировалось от 1000 до 6000, а время реакции от 1 до 5 ч.

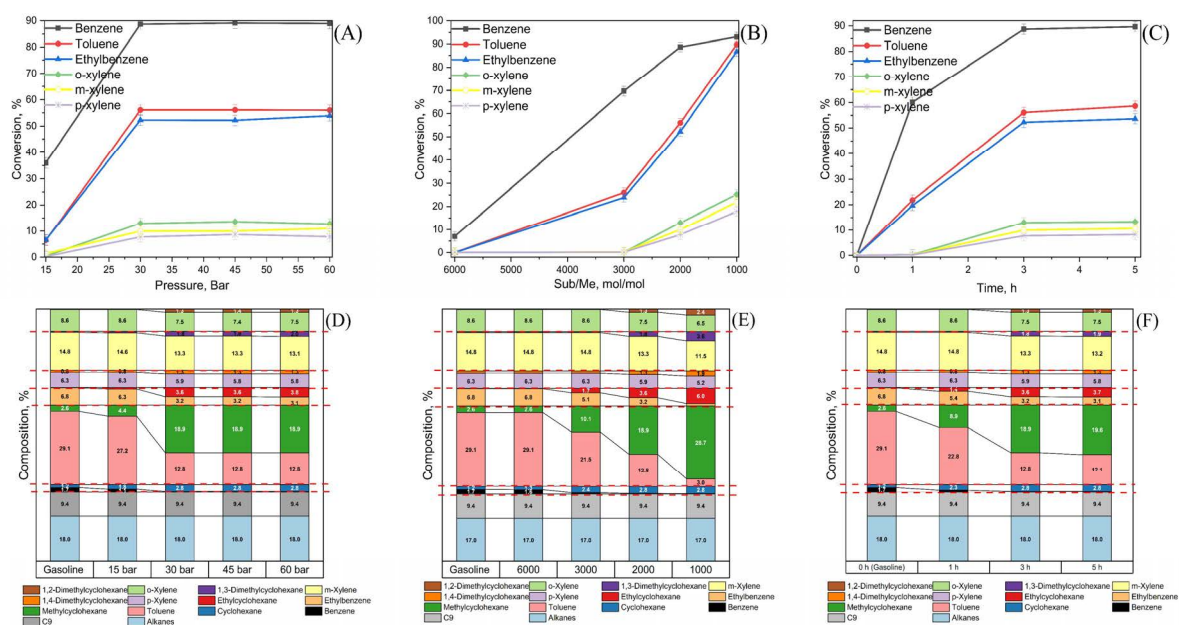


Рис. 1. Конверсия ароматических компонентов бензина риформинга и распределение продуктов селективного гидрирования, как функция от давления (A, D), соотношения субстрат/металла (B, E) и времени реакции (C, F) для катализатора Ru/MCM-41@HNT

Влияние давления на активность катализатора Ru/MCM-41@HNT изучали при температуре 60 °С, соотношении субстрат/Me = 2000 в течение 3 ч. Установлено, что давление 3 МПа является оптимальным в гидрировании арен-содержащего сырья, обеспечивая максимальное превращение бензола (конверсия 89 %). Дальнейшее увеличение давления до 4,5 и 6 МПа не приводит к существенным изменениям в превращении ароматического сырья, подтверждая тем самым, что лимитирующим фактором является температура, указывая на протекание процесса в кинетической области катализа. Снижение давления водорода до 1,5 МПа закономерно привело к снижению конверсии ароматических компонентов, при этом содержание бензола в составе продуктов реакции превышало 1 % об. Влияние соотношения субстрат/Me на активность катализатора Ru/MCM-41@HNT изучали при давлении 3 МПа, температуре 60 °С в течение 3 ч

(Рис. 1). Зависимость соотношения субстрат/Ме для катализатора Ru/MCM-41@HNT сводилось к тому, что при уменьшении количества катализатора происходило снижение конверсии ароматических углеводородов вплоть до 10 % в сумме по всем аренам при соотношении субстрат/Ме = 6000. Наиболее оптимальным среди всей серии экспериментов стало соотношение субстрат/Ме = 3000. При таких условиях содержание бензола в продуктах реакции составляет 0,5 % об., а ОЧИ = 93,2 пункта. Снижение соотношения субстрат/Ме до 1000 приводило к исчерпывающему гидрированию всех ароматических компонентов, указывая на избыток количества каталитических центров в единице объема сырья. Максимальная конверсия ксилолов не превышала 25%, подтверждая, что выбор температуры (60 °С) на предыдущем этапе исследования является оптимальным. Влияние времени реакции на активность катализатора Ru/MCM-41@HNT изучали при давлении 3 Мпа, температуре 60 °С, соотношении субстрат/Ме = 2000. При увеличении времени реакции от 3 ч до 5 ч происходит незначительное увеличение конверсии арен-содержащего сырья, при этом селективность в гидрировании бензола сохраняется на прежнем уровне (Рис. 1). Уменьшение времени реакции до 1 ч закономерно привело к снижению конверсии ароматических компонентов, при этом бензол претерпевал значительное превращение (конверсия 60 %), в то время как конверсия толуола и этилбензола составила 21 % и 19 %, соответственно. Превращение дизамещенных ароматических углеводородов за 1 час реакции было зафиксировано в следовом количестве. Однако, с точки зрения показателей качества топлива проведение гидрирования в течение 1 ч приводит к снижению содержания бензола до 0,7 % об., при этом ОЧИ сохраняется на отметке 94 пункта.

Результаты исследования показывают возможность использования нанотрубок галлуазита в качестве носителя катализаторов селективного удаления бензола из бензина риформинга с сохранением высокого октанового числа.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект №. 19-79-10016 П.

Литература

- [1] Glotov A., Vutolkina A., Pimerzin A., Vinokurov V., Lvov Yu. // ChemSocRev. 2021. Vol. 50. P. 9240.

ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ ТКАНИ, ХИМИЧЕСКИ КАПСУЛИРОВАННОЙ СЛОЯМИ ИЗ АЭРОСИЛА С ПРИВИТЫМИ АМИНОАЦЕТАТАМИ КАК ОСНОВА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Кобрин М.Р., Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Петухова Г.А., Баринов Р.А.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Россия,
г. Москва. E-mail: kobrin92@ya.ru.*

Созданы материалы из целлюлозной ткани с волокнами, химически капсулированными слоями из аэросила с привитыми макроциклическими аминокетатами [1]. Материалы перспективны как основа ионных проводников нового поколения – твердых растворов солей, кислот и оснований в порах и полостях со стенками, включающими лигандные группы.

Синтез материала включал приготовление суспензии микрочастиц аэросила в растворе ПВХ. В ней частицы аэросила имеют плотность 2,58 г/см³. В суспензии они находятся в виде агрегатов, объединенных макромолекулами ПВХ. Волокна целлюлозной ткани пропитывались полученной суспензией, после чего проводилась прививка участков ПВХ к волокнам целлюлозы и к поверхности аэросила, обработка в растворе аминокетата калия, при котором происходит превращение участков ПВХ в макромолекулярные сетки сочлененных циклических аминокетатов.

Были синтезированы три типа материалов, в которых доля целлюлозы составляла 41 % (М1), 48 % (М2) и 57 % (М3), а содержание аэросила в слоях на целлюлозной ткани 24,3 %, 45,9 % и 67,1 % соответственно [2]. Плотность слоев составила 1,09, 1,29 и 1,04 г/см³.

Методом ИК-спектроскопии было установлено, что в стенках пор полученных слоев имеются кремнеоксидные группировки Si-O-Si и Si-O-SiCH₂, через которые полимер привит к поверхности аэросила, причем отсутствуют полосы связей C-Cl от ПВХ [2]. Методом ДТА также показано отсутствие макроциклических участков ПВХ, так как в чистом ПВХ должны быть два фазовых перехода 2 рода [3], которых нет на синтезированных материалах. То есть все C-Cl группы ПВХ вступили во взаимодействие с аэросилом подложкой и между собой через азот.

Испытаниями на разрыв установлено, что в результате химической прививки повышается механическая прочность волокон в деформации. Видно, что на прочность влияет не количество аэросила или полимера, а именно качество пришивки, так как, в частности, уменьшение степени

деформации образца МЗ связано с увеличением количества аэросила относительно полимера (табл. 1).

Таблица 1. Результаты испытаний на разрыв

№	Материал	Толщина, [мм]	Ширина, [мм]	Максимум нагрузка, [Н]	Максимум напряжения, [МПа]
1	Марля	0,25	50	28,79	2,3
2	М1	0,30	50	133,79	8,92
3	М2	0,30	50	84,30	5,62
4	МЗ	0,30	50	26,32	1,75

Методом РФА установлено, что в материалах целлюлозные волокна сохраняют кристаллическую структуру, а слой из аэросила с привитым полимером остается рентгеноаморфным, следовательно, аэросил сохраняет свои сорбционные свойства внутри полученного материала (рис. 1).

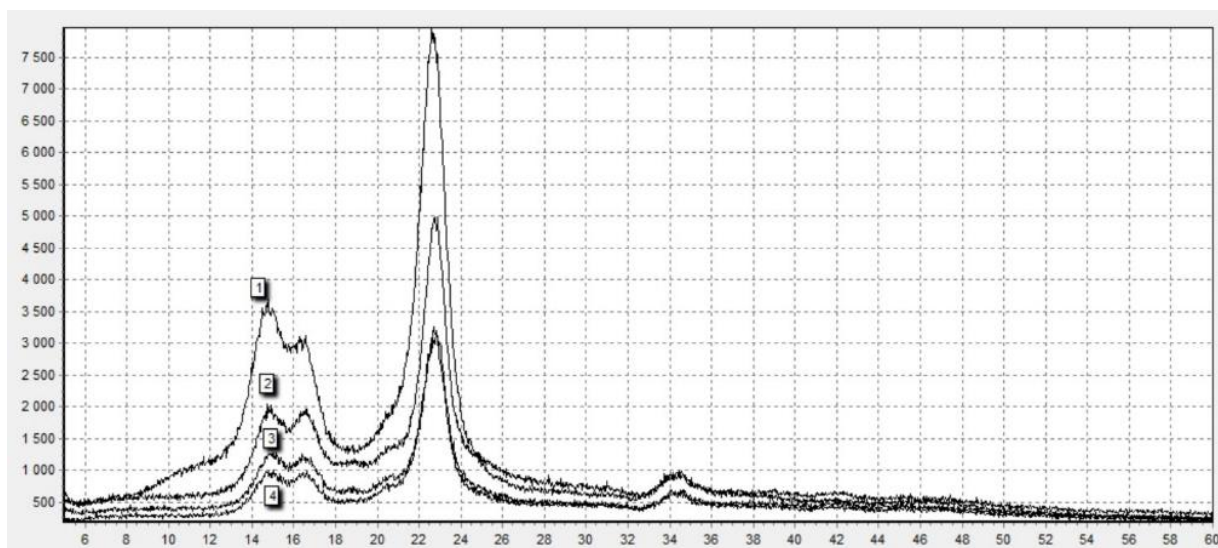


Рис. 1. РФА полученных материалов

Для изучения пористой структуры были получены изотермы адсорбции по поглощению бензола. Они имеют очень сложную многоступенчатую структуру, которая объясняется наличием разного вида пор и полостей (рис. 2). Можно проследить этапы, которые близки к созданию комплексов хозяин-гость.

Путем сорбции в растворах сульфата натрия и хлорида калия синтезированы матричные электролиты указанных соединений и методом вольт-амперометрии изучена их ионная проводимость (рис. 3). Рассчитаны константы скорости движения ионов и значения напряжения начала движения ионов. Показано, что твердые электролиты являются H⁺-проводниками [4].

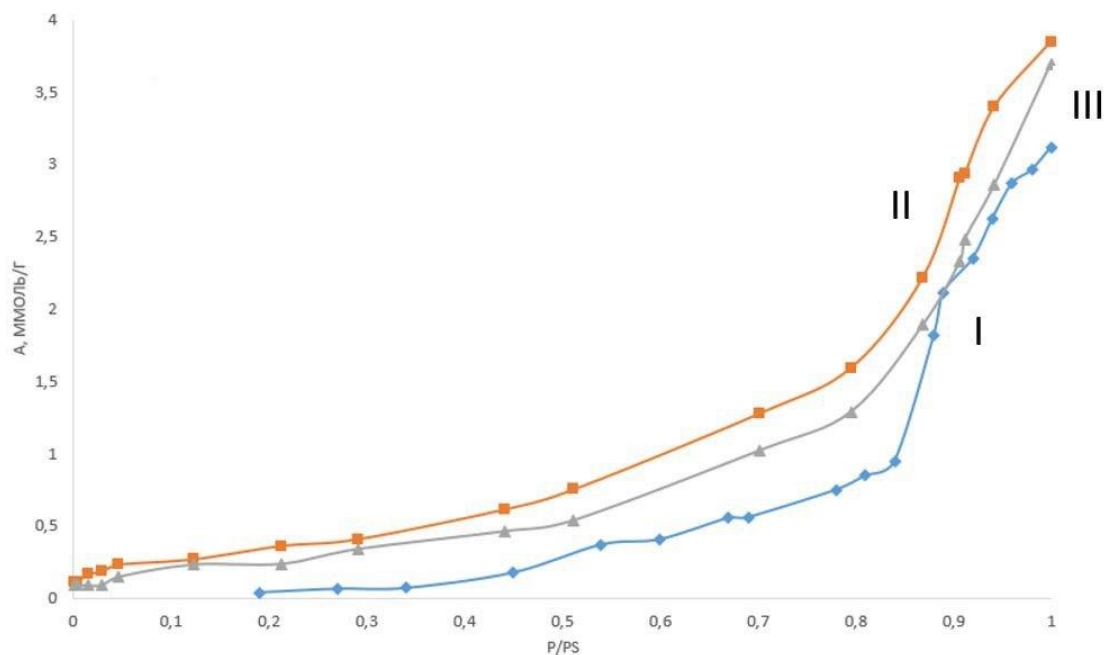


Рис. 2. Кривые адсорбции полученных материалов

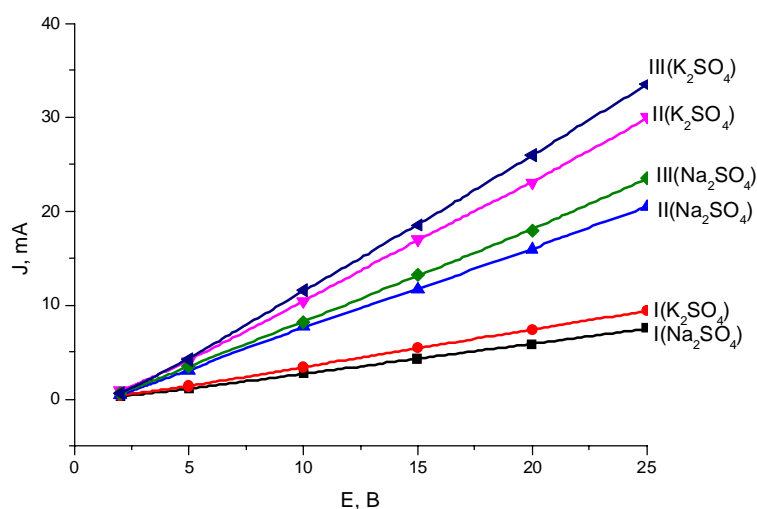


Рис. 3. Ионная проводимость полученных электролитов

Литература

- [1] Кобрин М.Р. Материал в виде слоя аэросила с привитыми макромолекулярными циклическими аминокетатами на целлюлозной ткани / М.Р. Кобрин, А. Ю. Цивадзе, А.Я. Фридман [и др.] // Наукосфера. – 2022. – № 4–2. – С. 332–336.
- [2] Кобрин М.Р. Матричные электролиты на основе пористых слоев аморфного диоксида кремния с привитыми аминокетатными производными ПВХ на целлюлозной ткани и аквакомплексов сульфата натрия / М.Р. Кобрин, А.Я. Фридман, А.Ю. Цивадзе [и др.] // Международный научно-исследовательский журнал. – 2022. – № 8(122). – DOI 10.23670/IRJ.2022.122.70.

- [3] Фридман А.Я. Влияние преобразования поверхностных слоев ПВХ в нанопленки этанолилцикламов на термодинамические и термомеханические свойства материалов / А.Я. Фридман, А.Ю. Цивадзе, Е.М. Морозова [и др.] // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т. 45, № 1. – С. 46–49.
- [4] Твердые электролиты сольватоккомплексов сульфатов калия и натрия в пористых слоях аморфного диоксида кремния и аминокетатных производных ПВХ на волокнах целлюлозной ткани / М. Р. Кобрин, А. Я. Фридман, А. Ю. Цивадзе [и др.] // Международный научно-исследовательский журнал. – 2022. – № 10(124). – DOI 10.23670/IRJ.2022.124.41.

КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ФОТОДЕГРАДАЦИИ ХЛОРСО- ДЕРЖАЩИХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ TiO_2 , ДОПИРОВАННОГО СУЛЬФИДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

**Кожевникова Н.С.¹, Горбунова Т.И.², Пасечник Л.А.¹,
Борисова Е.С.³, Еняшин А.Н.¹**

¹Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, Россия, г. Екатеринбург. E-mail: kozhevnikova@ihim.uran.ru.

²Институт органического синтеза Уральского отделения Российской академии наук, Россия, г. Екатеринбург.

³Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина.

В настоящее время одним из перспективных способов обезвреживания хлорароматических соединений является их фотохимическое разложение, которое представляет собой эффективную альтернативу адсорбентам и биологическим детоксикантам. В силу своей относительно невысокой цены и химической стабильности наиболее распространенным типом фотокатализаторов, осуществляющим фотодеградацию углеводородов, является оксид титана TiO_2 с различной размерностью. Однако фотокатализ с использованием недопированного диоксида титана имеет ряд существенных недостатков, главные из которых – высокая скорость рекомбинации носителей заряда и низкая эффективность под действием солнечного излучения, основную часть спектра которого составляет видимый диапазон. Для расширения спектрального диапазона работы фотокатализаторов на основе TiO_2 используются разные методы, в том числе создание композитных материалов, наиболее эффективными наполнителями которых являются полупроводниковые наночастицы халькогенидов металлов [1, 2].

Наибольшее распространение получили три основных подхода к модифицированию матрицы TiO_2 халькогенидными наночастицами [3]. Первый подход основан на погружении пористого TiO_2 в раствор халькогенидных квантовых точек в толуоле или гексане, при этом модифицирование TiO_2 происходит за счет адсорбционных сил. Во втором подходе используется электрофоретическое осаждение халькогенидных частиц на поверхность TiO_2 за счет электростатических сил. В основе третьего подхода лежит использование бифункциональных линкеров – синтетических коротких двуцепочечных фрагментов ДНК (олигонуклеотидов), концевые функциональные группы которых служат для сольубилизации поверхности халькогенидных наночастиц и последующей сенсбилизации TiO_2 . Подобные методы подходят для создания качественного электрического контакта между фазами только на поверхности TiO_2 , что является удовлетворительным для создания материалов солнечных батарей, но недостаточно функциональным для получения высокоэффективных фотокатализаторов с равномерным распределением халькогенидных частиц по всему объему матрицы TiO_2 .

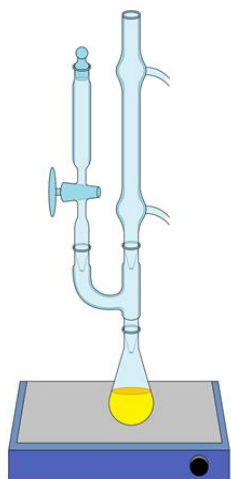


Рис. 1. Схема метода *in situ* допирования матрицы TiO_2 коллоидными частицами сульфидов металлов

В данной работе решалась задача разработать простой и технологичный способ получения катализатора для фотодеградации хлорсодержащих ароматических соединений на основе TiO_2 , допированного сульфидными наночастицами. Для синтеза композитов «двойной сульфид/оксид» предложен двухстадийный метода *in situ* допирования. На первом этапе создается стабильный водный коллоидный раствор сульфида металла, а на втором – проводится реакция образования TiO_2 золь-гель методом при использовании стабильного коллоидного раствора сульфидных наночастиц в качестве среды гидролиза титансодержащего прекурсора (Рис. 1).

В результате образуется композит «сульфидное ядро-оксидная оболочка» с повышенной фотокоррозионной устойчивостью. Следует отметить, что при создании композитов сложного состава, содержащих в оксидной матрице более одного сульфида, при одновременном использовании в качестве среды гидролиза тетрабутоксититана $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ двух водных коллоидных растворов индивидуальных сульфидов, например, CdS и PbS наблюдается резкая потеря седиментационной и агрегативной устойчивости коллоидных растворов. Коагуляция сульфидных наночастиц препятствует форми-

рованию композита с равномерным распределением CdS и PbS в объеме оксидной матрицы, что приводит к резкому снижению фотокаталитической активности композита. Во избежание коагуляционных процессов была предложена и отработана технология золь-гель синтеза, при которой коллоидные растворы поочередным прикапыванием добавляются к прекурсор $Ti(OBu)_4$ при интенсивном перемешивании при комнатной температуре. Затем полученная реакционная смесь нагревается до температуры кипения и выдерживается в течение 2-4 часов. В результате удалось синтезировать композит CdS/PbS/TiO₂ с равномерным распределением наночастиц CdS и PbS в нанокристаллической матрице TiO₂. Согласно рентгено-фазовому анализу, матрица TiO₂ состоит из смеси фаз анатаза (93.7 мол. %) и брукита (6.3 мол. %) (Рис. 2а). Размеры частиц анатаза составляют около 5 нм, брукита – 6 нм. Частицы композита CdS/PbS/TiO₂ сильно агломерированы (Рис. 2б). Количество CdS и PbS в композите CdS/PbS/TiO₂ варьируется и составляет от 0.5 до 1.5 мол. %. Во всех образцах независимо от состава композита CdS/PbS/TiO₂ атомные отношения в Cd:S и Pb:S равны 1:1.

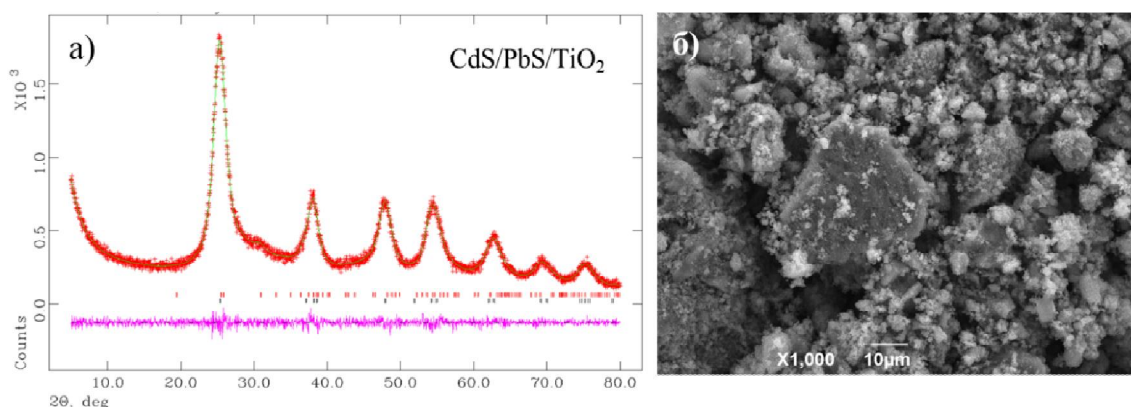


Рис. 2. Рентгено-дифракционный спектр (а) и электронно-микроскопическое изображение (б) композитного материала CdS/PbS/TiO₂

Фотокаталитическая активность синтезированного композита CdS/PbS/TiO₂ изучена на примере модельной реакции фотодegradации 1,2,4-трихлорбензола (1,2,4-ТСВ). Основными продуктами фотолитической деструкции 1,2,4-ТСВ являются хлорбензол (СВ), *m*-, *p*- и *o*-дихлорбензолы (ДСВ), дихлорбензиловый спирт (ДСВА) и конгенеры полихлорбифенилов (РСВs).

Литература

- [1] Zhang H., Gao Y., Zhu G., Li B., Gou J., Cheng X. // Separation and Purification Technology. 2019. V. 227. 115697.
- [2] Zheng L., Teng F., Ye X., Zheng H., Fang X. // Adv. Energy Mater. 2019. 1902355.
- [3] Jumabekov A.N., Deschler F., Böhm D., Peter L. M., Feldmann J., Bein T. // J. Phys. Chem. C 2014. V. 118. P. 5142.

КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОИЗМЕРИЗАЦИИ ГЕКСАДЕКАНА

Коледина К.Ф., Зайнуллин Р.З., Губайдуллин И.М., Мугаллимова Р.С.

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Россия, г. Уфа.

E-mail: koledinakamila@mail.ru.

Климатические условия территорий Российской Федерации накладывают определённые ограничения на применения средних десятилетних фракций для производства дизельного топлива и базовых синтетических масел II и III групп. Так, например, применение дизельного топлива в районах крайнего севера в зимний период времени имеет ряд проблем связанных с застыванием топлива. В связи с этим к топливам применимым в подобных условиях применяются специальные требования по температурам застывания и другим низкотемпературным показателям. Основной причиной застывания топлив при относительно высоких температурах является избыточное содержание углеводородов линейного строения (нормальных алканов).

Обычно для получения дизельных топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами прибегают к разбавлению низкокипящими фракциями (например, добавление тяжелых бензинов) или снижения температуры конца кипения (снижение содержания высокомолекулярных соединений.). В первом случае возможно ухудшения других эксплуатационных свойств дизельного топлива, во втором снижается возможный выход дизельной фракции, и при этом требуется поиск решений по применению этих высокомолекулярных соединений. В России относительно широкое распространения получил еще один альтернативный способ получения дизельных топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами, который представляет собой каталитическую гидродепарафинизацию, цель которой подвергнуть селективному гидрокрекингу нормальные алканы, но это приводит к образованию низкомолекулярных соединений и, как следствие, снижению выхода дизельного топлива. Также существует еще один способ понизить температуру застывания дизельного топлива, направленный на селективную изодепарафинизацию нормальных алканов в разветвленные алканы, обладающие более низкими температурами застывания. Но данные процессы не получили распространения на территории России. Из всех перечисленных он наиболее перспективен, так как может обеспечить более высокий выход целевого продукта с требуемыми свойствами в отличие от других способов [1].

Для успешной реализации процессов и синтеза отечественных катализаторов для проведения процесса изодепарафиназии, требуется детальное

понимание внутренних процессов на качественном и количественном уровне, что вызывает потребность в разработке математической модели процесса, способной учитывать целевые и побочные процессы объекта моделирования.

В ходе химической реакции происходит изменение концентраций реагирующих веществ во времени в зависимости от начальных концентраций исходных веществ, температуры и времени контакта реакционной смеси с катализатором [2].

Математическое описание прямой задачи нестационарной химической кинетики представляет собой систему обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений (СОНДУ) с начальными данными, то есть задачу Коши – уравнение (1), с начальными условиями: при $\tau = 0, x_i(0) = x_i^0$;

$$\frac{dy_i}{d\tau} = \sum_{j=1}^J v_{ij} w_j, \quad i = 1, \dots, l; \quad (1)$$

где y_i – концентрация реагентов реакции, мол. дол.; τ – условное время контакта, ч; v_{ij} – стехиометрические коэффициенты; J – количество стадий; l – количество веществ; w_j – скорость j -й стадии, 1/с.

Кинетические уравнения стадий имеют вид (2).

$$w_j = k_j \cdot \prod_{i=1}^l y_i^{\alpha_{ij}} - \frac{k_j}{K_j} \prod_{i=1}^l y_i^{\beta_{ij}}, \quad (2)$$

$$k_j = k_j^0 \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right), \quad K_j = \exp\left(-\frac{\Delta G_j}{RT}\right), \quad (3)$$

где E_j^+ – энергии активации стадии, ккал/моль; $R = 2$ ккал/(моль К); T – температура, К; α_{ij} – отрицательные элементы матрицы (v_{ij}), β_{ij} – положительные элементы (v_{ij}),

k_j^0 – предэкспоненциальный множитель, 1/с, K_j – константа равновесия, ΔG_j – изменение энергии Гиббса, ккал.

Предлагается следующая схема химических превращений каталитической гидроизмеризации гексадекана (таблица 1), состоящая из трех стадий, первая из которых обратимая. Наряду с изомеризацией исходного гексадекана (стадия 1), учитываются стадии крекинга гексадекана (стадия 2) и изо-гексадекана (стадия 3). В результате крекинга образуются побочные углеводороды C_{1-4} , которые в данных условиях (температура 300–360 °С, давление 30–32 бар) могут быть в газообразном или жидком состоянии.

Согласно математическому описанию (1) – (3) была решена задача восстановления значений кинетических параметров, в соответствии с сопоставлением экспериментальных данных изменения концентраций веществ со временем и расчетных значений. Кинетические параметры первой стадии определялись как константа скорости прямой реакции и константа равновесия. Соответствующие значения энергий активации стадий и изменение энергии Гиббса приведены в таблице 1.

Таблица 1. Схема химических превращений и кинетические параметры каталитической гидроизмеризации гексадекана

k_i	Схема химических превращений	E_j , ккал/моль
$k_1; K_1$	$nC_{16}(y_1) \leftrightarrow iC_{16}(y_2)$	35.5; $\Delta G = -4.9$ ккал
k_2	$nC_{16}(y_1) + H_2(y_3) \rightarrow C_{1-4}^{газ}(y_4) + C_{1-4}^{жид}(y_5)$	19.2
k_3	$iC_{16}(y_2) + H_2(y_3) \rightarrow C_{1-4}^{газ}(y_4) + C_{1-4}^{жид}(y_5)$	28.8

На рис. 1 приведены соответствующие изменения концентраций компонент каталитической гидроизмеризации гексадекана. Обозначения в соответствии с таблицей 1. Рассчитанные концентрации гексадекана (y_1) и изо-гексадекана (y_2), побочных продуктов (y_4, y_5) по восстановленным кинетическим параметрам описывают экспериментальные данные в пределах погрешности эксперимента.

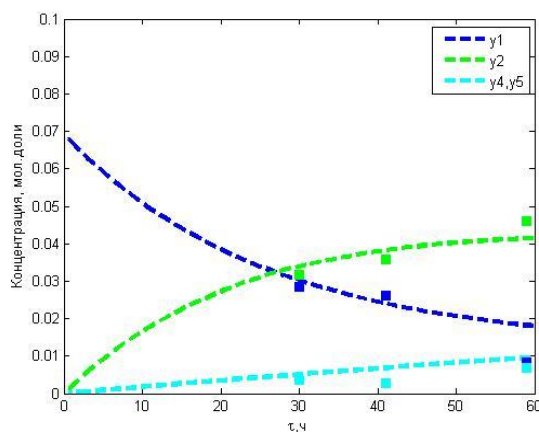


Рис. 1. Изменение концентраций компонент каталитической гидроизмеризации гексадекана (расчетные значения – кривые и экспериментальные данные – точки) при температуре 300 °C

Литература

- [1] Хайруллина З.Р., Аглиуллин М.Р., Алехина И.Е., Кутепов Б.И. // Вестник Башкирского университета. 2020. Т. 25. № 3. С. 495–505.
- [2] Зайнуллин Р.З., Коледина К.Ф., Ахметов А.Ф., Губайдуллин И.М. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 3. С. 292–303.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ НАНОАЛМАЗОВ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Конюхов В.Ю.¹, Дегтярева В.А.¹, Ярыкин Д.И.², Спицын Б.В.²

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, РФ,
г. Москва. E-mail: volkon_1@mail.ru.

²ИФХЭ им. А.Н.Фрумкина РАН, г. Москва.

Получение наноалмазов из детонационной шихты является одним из возможных способов утилизации боеприпасов по истечении их гарантийного срока хранения. Поверхность полученных таким образом наноалмазов может быть модифицирована путем дополнительной ее обработки окислением, хлорированием, гидрированием и т.п. Адсорбционные свойства детонационных наноалмазов исследовали обращенной газовой хроматографии [1–2]. Представляет интерес провести аналогичные эксперименты с наноалмазами, поверхность которых дополнительно окисляли или гидрировали и сравнить полученные результаты с данными [1–2].

В представленной работе методом обращенной газовой хроматографии исследована гидрофильность наноалмазов с дополнительно окисленной и гидрированной поверхностью.

Измерения проводили на хроматографе «Кристалл 2000М» с катарометром в качестве детектора. Газом-носителем служил гелий с объемной скоростью 30 см³/мин. Тонкодисперсный порошок алмазов наносили на поверхность инертного носителя, который затем помещали в хроматографическую колонку длиной 40 см. Тестирующие вещества (вода, гексан, хлороформ, ССl₄, этанол) вводили в испаритель хроматографа с помощью микрошприца объемом 1 мкл. Время удерживания t исследуемых веществ на выбранном носителе было пренебрежимо мало по сравнению с t на алмазах.

Получили изотермы адсорбции тестирующих веществ при различных температурах T , обрабатывая хроматографические пики по стандартной методике [1]. Из изотерм при постоянных значениях адсорбции a строили изостеры в координатах $\ln P$ против $1/T$. Для всех выбранных значений a опытные точки в указанных координатах группировались вдоль прямых, это позволило вычислить дифференциально-молярные изостерические теплоты адсорбции q_{st} при различных степенях заполнения поверхности Θ .

Дифференциально-молярные теплоты адсорбции при максимальной концентрации адсорбата в газовой фазе определяли из зависимости удельного удерживаемого объема $\ln V$ от обратной температуры T^{-1} .

Изостеры адсорбции, вычисленные из изотерм адсорбции, оказались практически параллельны друг другу. Это означает постоянство дифференциально-молярных изостерических теплот адсорбции при изменении степени заполнения поверхности. Это в свою очередь свидетельствует об энергетической однородности поверхности.

Установлено, что во всех случаях величины V и для воды, и гептана увеличились в несколько раз по сравнению с детонационным наноалмазом. Это свидетельствует о том, что дополнительное обработка поверхности увеличивает плотность (на единицу поверхности) функциональных групп, обеспечивающих адсорбционное взаимодействие поверхности как с водой, так и с гептаном. Теплоты q_{st} в случае воды увеличились с 31,6 до 36,3 кДж/моль, а q_{st} гептана практически не изменилась и составляет 50,7 кДж/моль. То есть дополнительное гидрирование поверхности наноалмаза изменяет природу поверхностных групп, отвечающих за удержание воды и увеличивает их поверхностную плотность. В случае окисленных алмазов дифференциально-молярная изостерическая теплота адсорбции воды практически не изменилась, а q_{st} гептана уменьшается по мере заполнения поверхности. Что связано с изменением природы функциональных групп, ответственных за адсорбцию неполярных веществ.

Литература

- [1] Конюхов В.Ю. // Журнал прикладной химии. 2000, Т.73, Вып. 4, С. 563–566.
[2] Yarykin D.I., Konyukhov V.Yu., Gegovab R.S., Spitsyn B.V.// Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2022, Vol. 58, No. 6, pp. 1206–1211.

ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$ ДЛЯ КИСЛОРОДНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Косарева Е.О., Либерман Е.Ю.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», 125047, г. Москва. E-mail: Kosareva.lizaveta@yandex.ru.

Парциальная конверсия метана является одним из основных крупнотоннажных процессов основного неорганического синтеза. Реакция окисления метана в синтез-газ протекает в присутствии никелевых катализаторов, при эксплуатации которых на поверхности происходит сажеобразование, в результате которого происходит формирование так называемых никелевых «усов», приводящих к дезактивации и снижению активности. Для решения этой проблемы рекомендуется проводить модифицирование ката-

лизатора диоксидом церия, который широко применяется в области экологического катализа благодаря наличию редокс-перехода $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ и его способности к поглощению и высвобождению кислорода в условиях изменения состава газовой смеси. Для повышения каталитической активности и термической устойчивости CeO_2 проводят допирование ионами d- и f- элементов, в результате этого образуются твердые растворы замещения.

Церийсодержащие твердые растворы $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$ синтезировали методом соосаждения ионов Ce^{+3} , Zr^{+4} , Sn^{+2} и Mn^{+2} . В качестве осадителей были использованы гидроксид и карбонат аммония. Полученные осадки подвергали «старению», тщательно отмывали, сушили при температуре 90 °С в течение 20 часов, прокаливали при температуре 550 °С в течение 2 часов. Нанесение никеля проводили методом пропитки, после чего катализаторы сушили, прокаливали при температуре 550 °С в течение 2 часов и восстанавливали в потоке аргон-водородной смеси, содержание водорода в которой составляло 10 об.%. Содержание никеля составляло 20 мас. % в пересчете на металл. Также были синтезированы образцы сравнения, в которых в качестве носителей применяли CeO_2 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Каталитическую активность в реакции конверсии метана определяли на проточной установке с применением газового хроматографа Chrom-5. Модельная смесь имела следующий состав: CH_4 (3 %), O_2 (1 %), N_2 – баланс.

Элементный состав полученных соединений определяли методом энергодисперсионного анализа. Согласно проведенным исследованиям, состав исследованных катализаторах соответствует заданному.

Исследования, проведенные методом низкотемпературной адсорбции азота, показали, что синтезированные образцы обладают мезопористой структурой. Так, удельная поверхность $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$ составляет 17 м²/г, суммарный объем пор – 0,039 мл/г, диаметр пор – 3,8 нм. В то время как удельная поверхность $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ – 127 м²/г, суммарный объем пор – 0,378 мл/г. Преобладающий размер пор составляет 10,9 нм. Для катализаторов характерно наличие мезопористой структуры, образцы имеют полимодальное распределение пор по размерам.

С помощью СЭМ исследована поверхность катализаторов $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и Ni/CeO_2 до и после катализа (рис. 1).

На поверхности образца визуализируются частицы металлического никеля размером 0,09 мкм. После проведения каталитического испытания наблюдается увеличение размера частиц отдельных до 0,13 мкм, что является результатом спекания частиц вследствие воздействия высокой температуры.

Исследования каталитической активности синтезированных образцов показали, что наиболее активными являются катализатор $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$ и $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2). При этом второй катализатор показывает большую активность при меньшей температуре, но при повышении

температуры его активность уменьшается, что, возможно, является следствием протекающего процесса спекания. В то время как для катализатора $\text{Ni/Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$ такой эффект не наблюдается, что указывает на его более высокую термическую устойчивость.

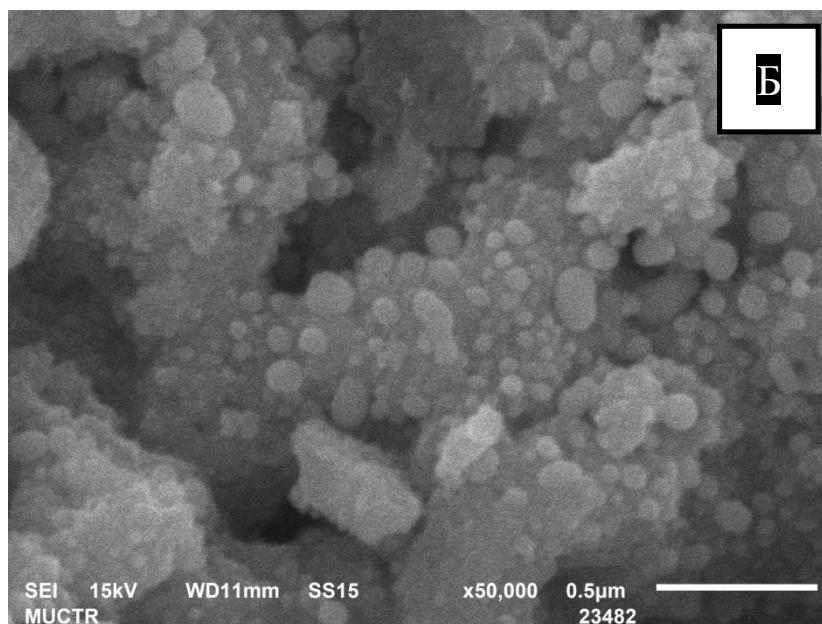
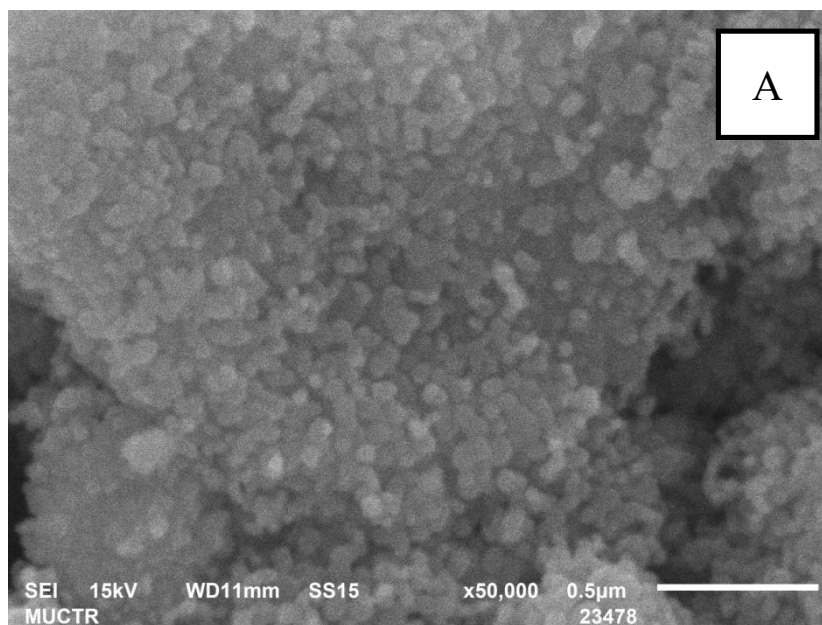


Рис. 1. Микроснимок СЭМ образца $\text{Ni/Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$:
А – до катализа, Б – после катализа

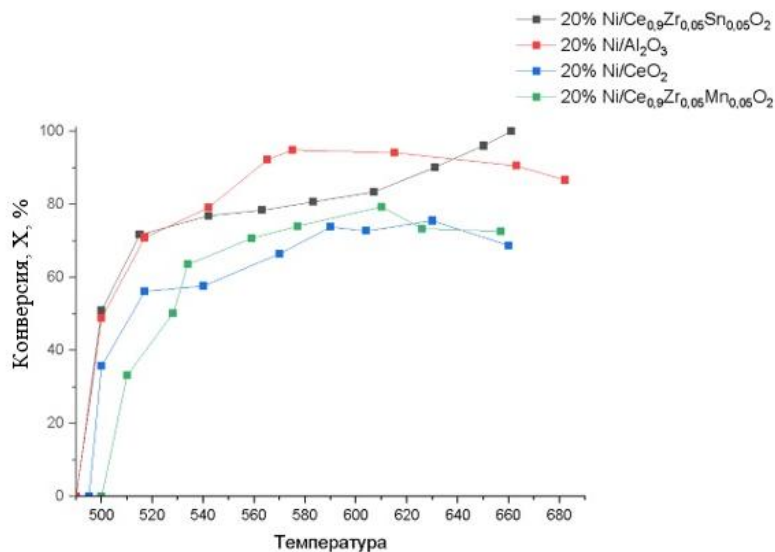


Рис. 2. Зависимость конверсии метана от температуры

Таким образом, проведенные исследования показали целесообразность применения церийсодержащих композиций в качестве носителя металлического никеля для кислородной конверсии метана.

Литература

- [1] Du X., Zhang D., Shi L., Gao R., Zhang J. Morphology Dependence of Catalytic Properties of Ni/CeO₂ Nanostructures for Carbon Dioxide Reforming of Methane // Journal of Physical chemistry C. – 2012. – V.116. – P. 10009–10016.
- [2] Конькова Т.В., Либерман Е.Ю. Основы технологии катализаторов гетерогенных процессов: учеб. пособие – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. – 120 с.

СИНТЕЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ СПИРТОВ И КЕТОНОВ КАТАЛИТИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ГИДРОПЕРОКСИДОВ ЦИКЛОАЛКАНОВ C₆-C₁₂

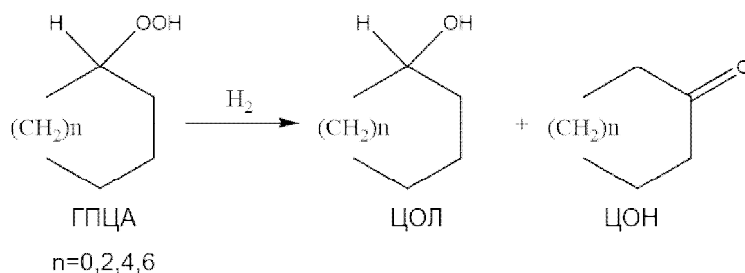
Г.Н. Кошель¹, С.А. Канаев², А.С. Фролов¹, Е.А. Курганова¹,
В.С. Кабанова¹, А.А. Смурова¹

¹ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет»,
Россия, г. Ярославль. E-mail: koshelgn@ystu.ru.

²ПАО «КуйбышевАзот», Россия, г. Тольятти. E-mail: KanaevSA@kuzot.ru.

Среди известных в настоящее время методов получения циклических спиртов (ЦОЛ) и кетонов (ЦОН) большой научный и практический интерес представляет процесс их синтеза каталитическим восстановлением

(гидрированием) гидропероксидов циклоалканов, содержащих от 6 до 12 атомов углерода в циклоалкильном фрагменте (ГПЦА_{C6-12}) по схеме:

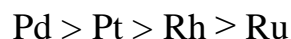


Целевые продукты изучаемого процесса – циклические спирты и кетоны находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства: на их основе производят синтетические волокна; благодаря своей биологической активности используются в косметической и мыловаренной промышленности; хорошо известны в качестве растворителей для многих органических соединений [1, 2].

Закономерности жидкофазного каталитического восстановления ГПЦА_{C6-12} водородом изучены в присутствии гетерогенных катализаторов Pt-Pd-группы (КПГ, АП-56, АП-64 (1 % -Pd/C) и никельсодержащих катализаторов (ГИПХ-108, NiAlTi, Ni(Cr₂O₃)) в интервале температур 20–40 °С в течение 20-60 минут, давлении водорода 0,1МПа в реакторах с перемешивающим устройством и проточного типа.

Установлено, что в изученных условиях конверсия ГПЦА составляет 100 %, а выход ЦОЛ и ЦОН в продуктах реакции – 98–99 %. В зависимости от природы использованного катализатора соотношение ЦОЛ:ЦОН в продуктах реакции колебалось от 4:1 до 1:1.

По своей каталитической активности катализаторы Pt-Pd-группы располагают в ряд:



А по реакционной способности циклоалкилгидропероксиды в реакции восстановления могут быть расположены в ряд:

гидропероксид циклогексана (ГПЦГ) < гидропероксид циклооктана (ГПЦО) > гидропероксид циклододекана (ГПЦДД)

Полученную в результате проведенных исследований информацию о закономерностях каталитического восстановления ГПЦА рекомендуется использовать при совершенствовании технологии процессов получения ЦОЛ и ЦОН, в основе которых лежит жидкофазное окисление циклоалканов C6-12 до гидропероксидов.

Литература

- [1] Богомолов Б.Д., Сапотницкий С.А., Соколов О.М. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков. – Москва: Лесная промышленность, 1989. 360 с.
- [2] Рахманкулов Д.Л., Султанов И.З., Артемьев А.Ф. Технический анализ продуктов органического синтеза. – Москва: Высшая школа, 1976. 216 с.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНА НА МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСАХ ПЛАТИНЫ: DFT-МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ

**Краснякова И.О.¹, Никитенко Д.В.², Краснякова Т.В.²,
Бугаев А.Л.³, Митченко С.А.²**

¹Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов Южного федерального университета, Россия, г. Ростов-на-Дону.

E-mail: okreneri@gmail.com.

²Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, Россия, г. Донецк.

³Институт Поля Шеррера, Швейцария, г. Филлиген.

В основе большинства процессов химической отрасли лежат каталитические реакции: нефтепереработка, крупнотоннажный синтез серной и азотной кислот, аммиака и агрохимикатов, получение полимеров, тонкий органический синтез фармацевтических препаратов – вот далеко не полный перечень производств, базирующихся на использовании катализаторов.

Наиболее динамично развивающейся областью химической промышленности является изготовление полимеров: в период 2010–2019 гг. зафиксировано повышение объема производства пластмасс в 1.8 раза [1]. Движущими силами роста полимерной индустрии является увеличение численности населения и повышение качества жизни: без пластмасс в нашем мире немислимы упаковка пищевых продуктов и бытовых товаров, водо-, электро- и газоснабжение, строительство, технологии изоляции, производство медицинских изделий и многое другое [2]. Мировой объем рынка пластмасс составляет 438 млн т [3], из которых 61 млн т приходится на поливинилхлорид [4]. Одним из способов получения мономера этого востребованного пластика является каталитическое гидрохлорирование ацетилена, использующее в качестве катализатора высокотоксичный сублимирующий в реакционных условиях катализатор на основе ртути. Требование повышения экологичности химической продукции в рамках концепции «зеленой химии» стимулирует поиски eco-friendly каталитических систем синтеза винилхлорида. В этом направлении трудно вести работу без понимания механистических аспектов реакции, которые можно выяснить при сочетании экспериментальных и теоретических методов исследования.

Ранее нами было показано [5], что механоактивированная в атмосфере неопределенных соединений соль K_2PtCl_4 катализирует гидрохлорирование

ацетилена газообразным HCl. Использование изотопно-меченых реагентов позволило предложить [6, 7] механизм каталитической реакции (Рис. 1), который стартует с π -координации C_2H_2 к комплексу платины с вакансией в координационной сфере, генерированной при механической обработке K_2PtCl_4 . Последующее хлорметаллирование молекулой HCl координированного ацетилена приводит к β -хлорвинильному производному Pt, быстрый протолиз которого под действием еще одной молекулы хлористого водорода приводит к выделению продукта и регенерирует катализатор, замыкая каталитический цикл.

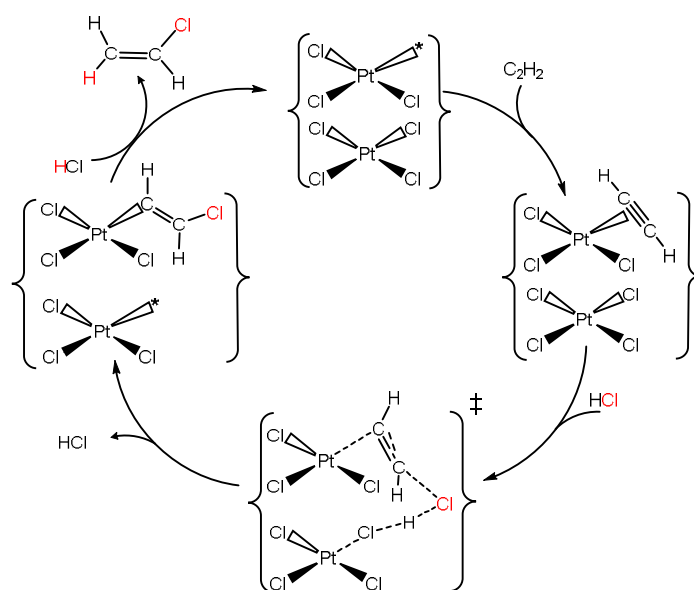


Рис. 1. Стадийный механизм каталитического гидрохлорирования ацетилена в присутствии механоактивированной соли K_2PtCl_4

Задачей настоящего исследования было теоретическое обоснование экспериментально установленного механизма газофазного каталитического гидрохлорирования ацетилена на поверхности механоактивированной соли K_2PtCl_4 .

Оптимизация геометрии структур промежуточных состояний, поиск переходных состояний и расчеты энергии были выполнены в программе AMS2021 в рамках теории функционала плотности с обменно-корреляционным потенциалом B3LYP-D3 и полноэлектронным набором базисом (TZP) слэйтеровского типа.

Результаты квантово-механического моделирования (рис. 2) хорошо согласуются с механизмом, предложенным на основе экспериментальных данных. Реакция в целом экзотермическая [8], это подтверждается разницей в энергии начального и конечного состояний порядка 60 ккал/моль. π -Координация ацетилена понижает энергию системы, т.е. существование на поверхности механоактивированной соли платины π -ацетиленовых комплексов энергетически выгодно. Такие комплексы действительно за-

фиксированы путем наблюдения в ИК-спектре полосы 2095 см^{-1} валентных колебаний тройной $\text{C}\equiv\text{C}$ связи ацетилена [6]. Переходное состояние лимитирующей стадии хлорметаллирования π -координированного ацетилена предполагалось [9] практически термонейтральным. Согласно расчетам разница энергии состояний системы на этой стадии в сущности не высока и составляет около 3 ккал/моль.

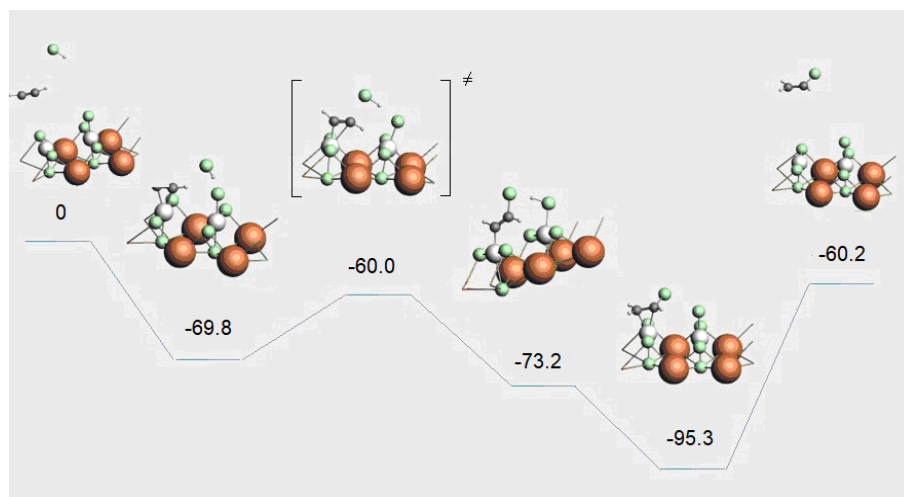


Рис. 2. Энергетический профиль реакции гидрохлорирования ацетилена в присутствии механоактивированной соли K_2PtCl_4 . Относительные энергии приведены в ккал/моль

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2021-1363).

Литература

- [1] URL: https://dcenter.hse.ru/miniobzory_po_otraslyam_i_rynkam (дата обращения: 01.05.2023).
- [2] Ольга Прудовская. Обзор мировой полимерной индустрии. URL: https://polyprofi.ru/blogs/Blog_Poly_and_Pro/obzor-mirovoy-polimernoy-industrii.php (дата обращения: 01.05.2023).
- [3] Илья Арзуманов. Ежегодные отходы пластика весят столько же, сколько население Земли. URL: <https://plus-one.ru/ecology/2022/02/28/ezhegodnye-othody-plastika-vesyat-stolko-zhe-skolko-naselenie-zemli> (дата обращения: 01.05.2023).
- [4] Андреева В.К. Мировой рынок поливинилхлорида. URL: <https://polymerbranch.com/articles/mirovoj-rynok-polivinilhlorida/> (дата обращения: 01.05.2023).
- [5] Митченко Р.С., Шубин А.А., Краснякова Т.В. // Теоретическая и экспериментальная химия. 2006. Т.42. №5. С. 306–311.
- [6] Mitchenko S.A., Krasnyakova T.V., Mitchenko R.S., Korduban A.N. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2007. V. 275. P. 101–108.
- [7] Краснякова Т.В., Никитенко Д.В., Митченко С.А. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 1. P. 63–84.
- [8] Темкин О.Н., Шестаков Г.К., Трегер Ю.А. Ацетилен: химия, механизмы реакций и технология. Москва: Химия, 1991. 429 с.
- [9] Митченко С.А., Краснякова Т.В. // Кинетика и катализ. 2014. Т.55. № 6. – С. 741–747.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ НИКЕЛЯ (II) С 18-КРАУН-6 В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭТАНОЛА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Крюкова О.В., Куранова Н.Н., Усачева Т.Р.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия,
г. Иваново. E-mail: kuranova_nn@isuct.ru.*

Использование принципов супрамолекулярной химии для создания новых высокоселективных катализаторов представляется перспективным. Способность краун-эфиров к избирательному комплексообразованию позволяет использовать их в межфазном катализе. Возрастает интерес к изучению каталитической активности комплексов никеля, особенно с макроциклическими лигандами. При включении катионов переходных металлов в полость макроциклических полиэфиров, структура комплексов определяется геометрическим соответствием иона металла и полости краун-эфира, а также всей совокупностью электронных и пространственных факторов, создаваемых полиэфиром, ионом металла, растворителем. Основные параметры структуры комплексных частиц, их физико-химические свойства используются при подборе лигандов-модификаторов, контролирующих активность и селективность катализаторов. В связи с этим, важным этапом исследования каталитической активности данных соединений является определение термодинамических параметров образования комплексов краун-эфира с ионами металлов.

Задачей данного исследования является определение константы устойчивости комплекса никеля (II) с 18-краун-6 в водных и водно-этанольных растворителях методом УФ-спектрофотометрии.

Измерения проводили на УФ-спектрофотометре Shimadzu UV-1800 при температуре 298,2 К и варьировании содержания этанола в системе от 0 до 0,3 мольных долей. В стандартную кварцевую кювету (10 мм) помещали 2 мл водно-этанольного раствора нитрата никеля (II) с концентрацией 0,13–0,15 моль/л. В качестве титранта использовали раствор 18-краун-6 ($C = 0,30\text{--}0,40$ моль/л) с соответствующей концентрацией смешанного растворителя.

Подбор концентрационных условий эксперимента, расчет констант равновесия проводили с применением программного продукта KEV [1].

Полученные значения константы устойчивости в водных растворах ($\lg K = 1,68$) согласуются с литературными в пределах погрешности определения [2].

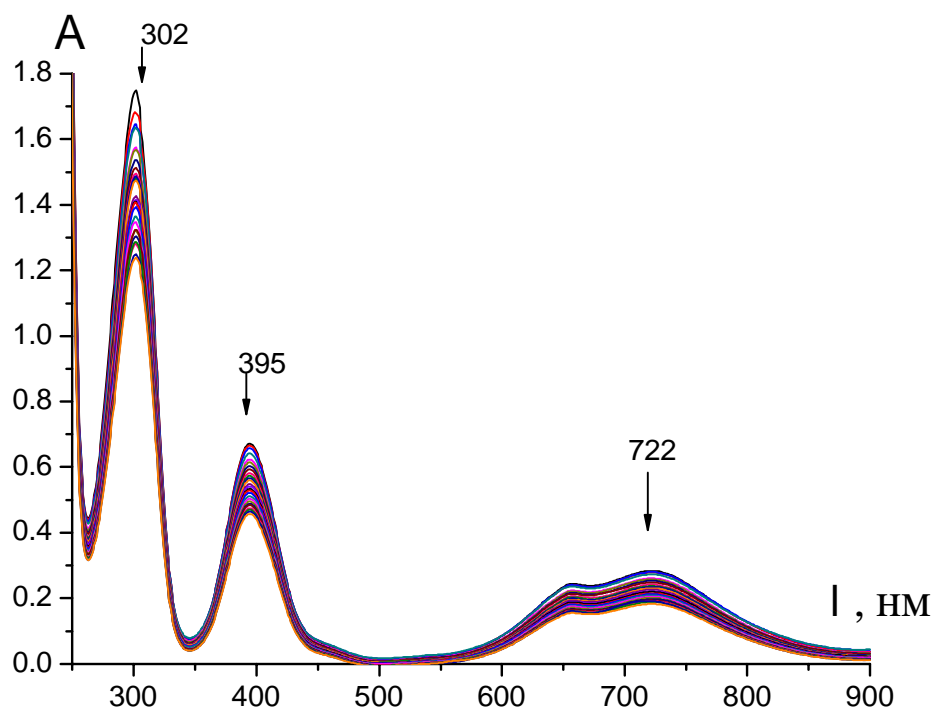


Рис. 1. Спектры поглощения растворов нитрата никеля(II) (концентрация на начало и конец титрования 0,1337 и 0,0930 моль/л соответственно) с 18-краун-6 (концентрация на начало и конец титрования 0 и 0,1146 моль/л соответственно)

С увеличением концентрации этанола наблюдается тенденция к уменьшению устойчивости комплексной частицы (при $X_{\text{EtOH}} = 0,2$ мол. долей $\lg K = 1,57 \pm 0,02$; при $X_{\text{EtOH}} = 0,3$ мол. долей $\lg K = 1,23 \pm 0,25$).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00526, <https://rscf.ru/project/23-23-00526/>.

Литература

- [1] Meshkov A.N., Gamov G.A. // Talanta. 2019. V. 198. P. 200–205.
- [2] Хираока М. // М.: Мир. 1986. 363 стр.

СИНТЕЗ МЕЗОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМНЫХ МАТЕРИАЛОВ С КОМБИНИРОВАННОЙ МИКРО- И МЕЗОПОРИСТОСТЬЮ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЕЙ ВИСМУТА

**Кузнецова Т.Ф.¹, Копыш Е.А.¹, Смольская П.М.², Мельникова Н.П.²,
Царев И.А.², Печенка Д.В.¹, Иванец А.И.¹**

¹Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Беларусь, г. Минск. E-mail: tatyana.fk@gmail.com.

²Белорусский государственный университет, Химический факультет, Беларусь, г. Минск.

Существует большой спрос на селективное улавливание и хранение радиоактивных продуктов деления, среди которых иод-129 (¹²⁹I) – один из наиболее проблемных радиоизотопов из-за длительного периода полураспада, составляющего $1,57 \times 10^7$ лет. Для селективной химической адсорбции радиоактивного иода (I₂ и RI) необходимы нанопористые твердые сорбенты. В большинстве работ отмечается, что адсорбция иода является физической, несмотря на предпочтительность таковой только для материалов, используемых повторно. Поскольку при физической сорбции стабильность материалов снижается, регенерируемость адсорбентов вступает в противоречие с их долговременной стабильностью. Поэтому для адсорбции иода разрабатывают твердые пористые тела с поверхностными функциональными группами, которые могут взаимодействовать с иодом химически, когда требуется химическая стабильность, хотя при этом сорбционная способность снижается. Надежным вариантом являются мезоструктурированные кремнеземные материалы, с помощью которых реализуется и стабильность, и высокая улавливающая способность.

Необратимого захвата иода можно добиться путем его хемосорбции в поровом пространстве мезопористых кремнеземных материалов, модифицированных висмутом. При этом поглощение иода с образованием химической связи Vi-I в порах, заполняемых образующимся соединением, модерирует процесс физической сорбции. Цель настоящей работы – изучение адсорбционных и структурных свойств упорядоченного мезопористого висмутосиликата, осажденного алкоксидным золь-гель методом из тетраэтоксисилана в кислой среде на блок-сополимере полиоксиэтилена и полиоксипропилена, Sunpreonic F108, являющемся представителем неионогенных сурфактантов, используемых для синтеза упорядоченных кремнеземных материалов типа SBA-15. Несмотря на сообщения о перспективах применения материалов Vi-SBA-15 в адсорбции газообразного иода, спо-

соб самосборки наночастиц кремнезема, замещенного висмутом, остается открытым.

В настоящей работе синтезирован висмутозамещенный закупоренный гексагонально упорядоченный темплатированный кремнезем (PHTS, от англ. «plugged hexagonal templated silica») при молярном соотношении Bi/Si, равном 1/99 и 5/95. Он представляет собой композитный материал, аналог SBA-15, состоящий из достаточно крупных однородных мезопор, содержащих микропористые наночастицы в виде пробок в мезопоровых каналах.

Таблица 1. Удельная поверхность висмутосиликатов Bi@SBA-15, по БЭТ ($A_{\text{БЭТ}}$), Ленгмюру (A_L), t -методу (A_{ext} , A_{micro}), Барретту-Джойнер-Галенде ($A_{\text{ВН}}$)

№ образца	Bi/Si	Детали синтеза	$A_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	A_L , м ² /г	A_{ext} , м ² /г	A_{micro} , м ² /г	$A_{\text{ВН}}$, м ² /г
36/23	0/100	С отмывкой	763	1057	696	104	474
38/23	0/100	Без отмывки	677	934	574	67	480
40/23	0/100	Без отмывки + ТЭОС	526	714	296	230	193
42/23	1/99	С отмывкой	713	981	590	124	445
44/23	1/99	Без отмывки	678	936	595	83	477
46/23	5/95	С отмывкой	693	955	579	114	445
48/23	5/95	Без отмывки	597	828	531	66	421

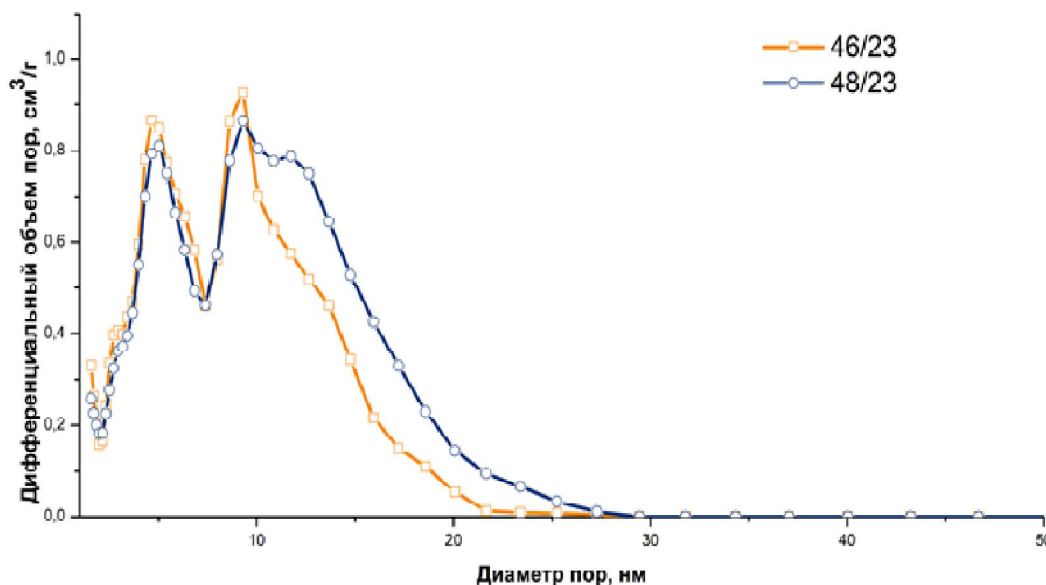


Рис. 1. NLDFT-распределение мезопор висмутозамещенных силикатов

Измеренные изотермы сорбции азота относятся к типу IVa, по классификации IUPAC, имеют петлю гистерезиса типа H5 и демонстрируют одноступенчатую капиллярную конденсацию, указывающую на заполнение однородных мезопор. с двухступенчатой десорбцией [1]. Полученный

материал демонстрирует бимодальное распределение мезопор по размерам (рис. 1), регулируемое количество открытых и закупоренных мезопор, имеет утолщенные стенки пор (≈ 3 нм), «перфорированные» микропорами, что приводит к большим значениям площади поверхности микропор (66–230 м²/г) (таблица 1).

Рентгеновские дифрактограммы наночастиц кремнезема на рис. 2 демонстрируют размытое гало в области больших углов при $2\theta = 22,45^\circ$, соответствующее аморфному мезопористому кремнезему.

Из рис. 2 следует, что для достижения лучшего разрешения рефлексов в малоугловой области, характерных для упорядоченного SBA-15, рентгенограммы должны быть записаны на другом дифрактометре, поскольку оксид кремния(IV) типа SBA-15 показывает основной пик при значении 2θ меньше 1° , который можно индцировать как брэгговское отражение (100), характерное для гексагонального (рбмм) мезопористого кремнезема SBA-15.

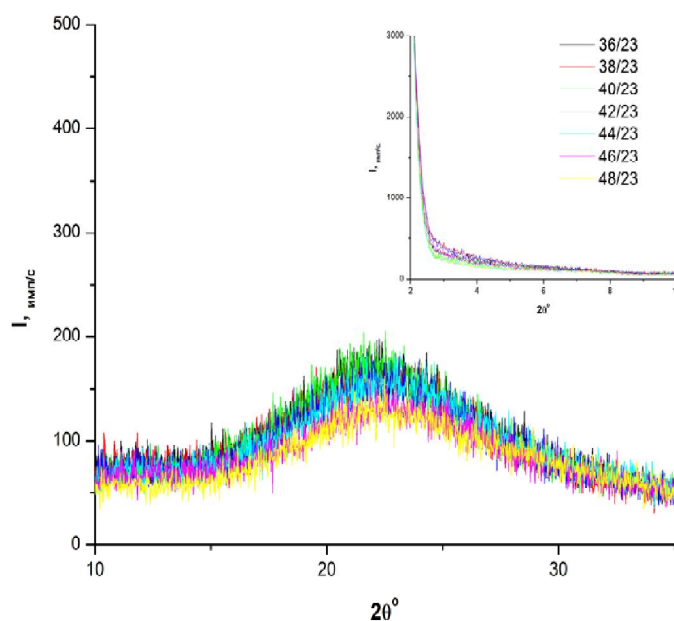


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы висмутозамещенных силикатов

Комбинированная микро- и мезопористость, высокая стабильность и возможность контролировать текстуру и морфологические характеристики висмутозамещенного кремнезема могут быть полезны в селективной химической адсорбции радиоактивного иода.

Литература

- [1] Busuioc A.M., Meynen V., Beyers E., Mertens M., Cool P., Bilba N., Vansant E.F. // Applied Catalysis A: General. 2006. V. 312. P. 153–164.

МЯГКИЕ МЕТОДЫ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЙ ИОНИЗАЦИИ В ИССЛЕДОВАНИИ ПРОЦЕССОВ КЛАСТЕРООБРАЗОВАНИЯ КОРОТКОЦЕПОЧЕЧНЫХ ПЕПТИДОВ

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, г. Москва, 119071, Ленинский пр., 31. E-mail: eskuznetsova8@yandex.ru.

Современные методы масс-спектрометрии широко применяются в области высокочувствительного анализа многокомпонентных смесей природного и техногенного характера. В то же время масс-спектрометрия уникальный по информативности метод исследования процессов ионизации и кластерообразования различных соединений и их смесей. Особенно это касается мягких методов ионизации таких как поверхностно-активированная лазерная десорбция/ионизация (ПАЛДИ), электрораспылительная ионизация (ЭРИ), бомбардировка быстрыми атомами (ББА) и вторичноионная масс-спектрометрия (ВИМС). Все эти методы обладают уникальной способностью к образованию фрагментных ионов и кластерных ассоциатов. В работах авторов было показано, что такие ассоциаты образуются при ионизации аминокислот методами ПАЛДИ и ЭРИ и активность образования увеличивается в присутствии координирующих металлов [1-2]. Установлено, что ряд кластерных ионов может быть довольно обширен и составлять ассоциаты до 10 молекул аминокислот.

Ещё одним важным классом соединений являются короткоцепочечные пептиды, которые имеют замечательное свойство образовывать в растворах хелатные комплексы с четырёхкоординационными металлами. В работе проведены исследования пептидов 3Gly, Ala-Gln и Pro-Leu. Были исследованы их масс-спектры методами мягкой ионизации ПАЛДИ и ЭРИ. Проведено сравнение полученных результатов: не смотря на схожесть образующихся ионов, основное различие состоит в том, что при ЭРИ, когда ионизация идёт в поле высокой напряжённости, характерно образование многозарядных протонированных и алкарированных ионов, в то время как при использовании ПАЛДИ ионы строго однозарядные. Также показано, что при введении солей меди или никеля активно идёт вытеснение протонов и заряженных частиц из структуры кластеров с замещением их на кластеры введённого металла. В случае с ЭРИ образуется широкий ряд кластеров различного состава.

В настоящей работе проведена идентификация основных кластерных ионов в обоих методах ионизации. Для идентификации соединения мето-

дом ПАЛДИ определяли массу иона, а его изотопное распределение сравнивали с теоретическим с использованием программы-симулятора IsotopePattern. Дополнительно применяли метод псевдо-двумерной масс-спектрометрии метастабильного распада (LIFT). Для обнаружения соединений методом ЭРИ подбирали брутто-формулы по точной массе иона и фрагментировали молекулы методом tandemной масс-спектрометрии для восстановления структуры по осколочным ионам. Показано, что при использовании хроматографических методов возможно выделение хелатных комплексов и их масс-спектрометрический анализ.

Литература

- [1] Pytskii I.S., Kuznetsova E.S., Buryak A.K. // Colloid Journal. 2018. № 80. P. 427–438.
[2] Pytskii I.S., Kuznetsova E.S., Buryak A.K. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2020. № 56. P. 272–276.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ СОРБЕНТОВ ДЛЯ СЕРООЧИСТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Куликов М.М., Борисова О.А., Кунин А.В., Верес К.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, г. Иваново. E-mail: kulikov2001m@gmail.com.

Очистка природного газа из соединений серы является важнейшим процессом в химической промышленности. Соединения серы являются ядами для катализаторов процесса конверсии синтеза метанола. При сжигании газов, неочищенных от серы, образуется сернистый ангидрид, увеличивает экологический прессинг на окружающую среду. В промышленности для очистки природного газа и его переработки технология разработки сорбентов занимает важное место. Реакционная способность твердых веществ, на поверхности которых наблюдаются адсорбционные эффекты определяется его физико-химическими свойствами. Согласно современным представлениям [1], поверхность адсорбентов бифункциональна, и топохимически неоднородна. Обрыв периодичности кристаллической решетки приводит к координационной сфере поверхностных атомов и гибридизации связей, к изменению эффективных зарядов, межатомных углов и расстояний, порядка расположения атомов на поверхности. Неоднородность поверхности определяет ее химические свойства, конкретизируя при этом спектр активных поверхностных центров (совокупность центров Бренстеда и Льюиса, как основного, так и кислотного типа), в качестве ко-

торых могут выступать как поверхностные атомы решетки с более или менее связанным электроном, так и поверхностные функционалы, образовавшиеся взаимодействием с молекулами окружающей среды. Состав и содержание активных центров позволяет прогнозировать реакционную и сорбционную способность поверхности твердого вещества в зависимости от природы вещества, условий его синтеза, содержания примесей и наличия модифицирующих добавок.

В связи с этим, определение состава и содержания активных центров позволяет прогнозировать реакционную и сорбционную способность поверхности в зависимости от условий синтеза, модифицирующих добавок, содержания примесей и других факторов.

С целью изучения изменений функционально-химического состава поверхности сорбента $ZnO + 10\% Al_2O_3$ в зависимости от условий обработки, полученные образцы анализировали индикаторным методом (адсорбции кислотно-основных индикаторов), который основан на адсорбции кислотно-основных индикаторов с различными значениями величины pK_a . Данная величина характеризует точку перехода между кислотной и основной формами индикатора ($HInd \rightleftharpoons Ind^- + H^+$), что в свою очередь сопровождается изменением его окраски.

При взаимодействии индикаторов с поверхностью сорбента происходит частичная адсорбция индикатора на активных центрах с соответствующим значением pK_a , приводящая к изменению интенсивности окраски. В работе спектрофотометрическим методом количественно охарактеризовали наличие функциональных групп. Реальная поверхность твердого вещества

При протекании реакции с переносом протона от адсорбата к поверхности кислотная сила выражается функцией кислотности Гаммета H_0 .

$$H_0 = pK_a + \lg ([B]/[BH^+]),$$

где pK_a характеризует активность протона;

$[B]$ и $[BH^+]$ – соответственно, концентрации нейтрального основания и сопряженной кислоты.

Перенос электронной пары от адсорбата к поверхности H_0 определяется уравнением

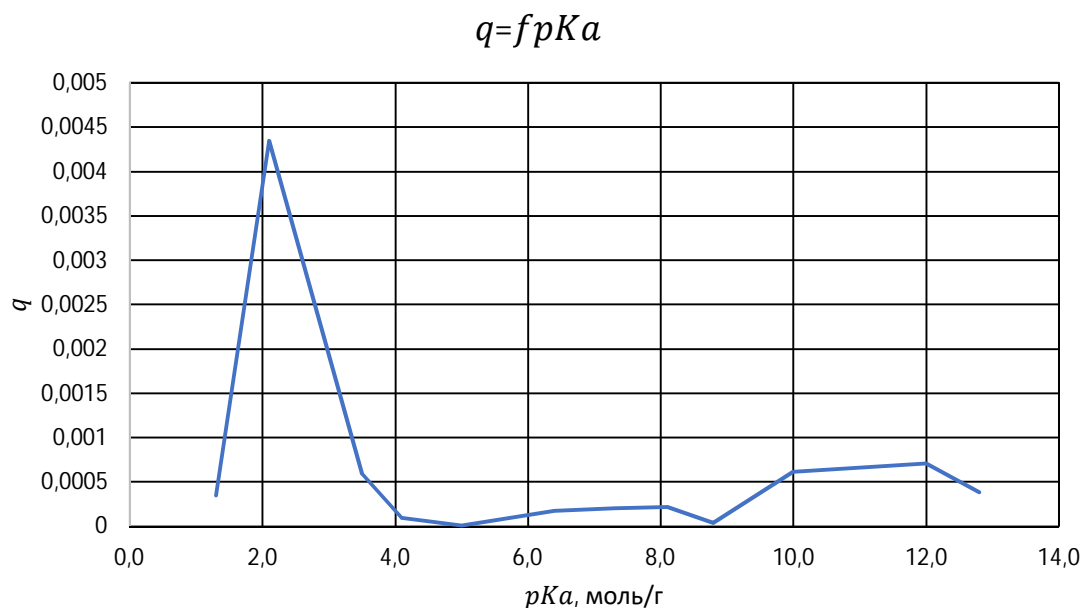
$$H_0 = -\lg \alpha_A \text{ и } H_0 = pK_a + \lg ([B]/[AB^+]),$$

где α_A – активность кислоты Льюиса или акцептора электронной пары.

График спектров распределения представлен на рисунке.

Из рисунка видно, что увеличение акцепторной способности повышает кислотность поверхностного центра по Бренстеду.

Кислотность возрастает с уменьшением донорной способности энергетических уровней орбиталей атома E^+ , выходящих на поверхность. Происходит сдвиг электронной плотности от атома водорода на орбиталь кислорода и повышается кислотность поверхностного центра по Бренстеду (что соответствует $pK < 7,0$). О наличии на поверхности таких оксидных центров говорит значительный рост левой ветви кривых адсорбции.



Резюмируя, можно сделать вывод, что использование большого количества индикаторов с различными значениями pK_a позволяет дифференцировать близкие по природе и энергетике типы поверхностных функциональных групп с количественным определением их содержания. Данный метод эффективен для сравнительного анализа образцов одного и того же материала, подвергавшегося различным видам обработки для выявления изменений структуры и свойств поверхности.

Характер влияния сорбентов на данные характеристики определяется природой металла в структуре комплекса. Структурно-сорбционные свойства также оказывают влияние на степень проявления сорбентом кислотных или основных свойств. Полученные сведения о природе поверхности сорбентов позволяют расширить представления о механизме хроматографического удерживания и разделения, а также возможности целенаправленного выбора концентрационных параметров сорбентов сероочистки природного газа.

Литература

- [1] Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел. Учебное пособие. Томск: Издво Том. унта, 2007. 284 с.
- [2] Pakhnutova E.A., Slizhov Yu.G. // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. № 4. P. 567.

ФЕРРИТ КОБАЛЬТА КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

Куркин Н.А.¹, Волков А.С.¹, Дорошенко А.В.¹, Гудкова Н.А.¹, Томина Е.В.^{1,2}

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Россия, г. Воронеж.

²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», Россия, г. Воронеж. E-mail: tomina-e-v@yandex.ru.

Наночастицы ферритов являются многообещающими материалами для применения в катализе благодаря их высокой дисперсности, большой удельной площади поверхности, высокой химической стабильности и магнитным свойствам [1]. В данной работе были исследованы каталитические свойства феррита кобальта в реакции фентоноподобных реакциях окислительной деструкции.

Синтез феррита кобальта проводили методом цитратного горения [2].

Каталитическую активность феррита кобальта оценивали в реакции окисления метиленового синего, метилового оранжевого (МО) и динитрофенола в качестве модельных органических загрязнителей в присутствии перекиси водорода как окислителя. Установлено, что феррит кобальта, имеет высокую каталитическую активность, и позволяет достичь почти полного разложения красителей в течение 120 минут (Рисунок 1.).

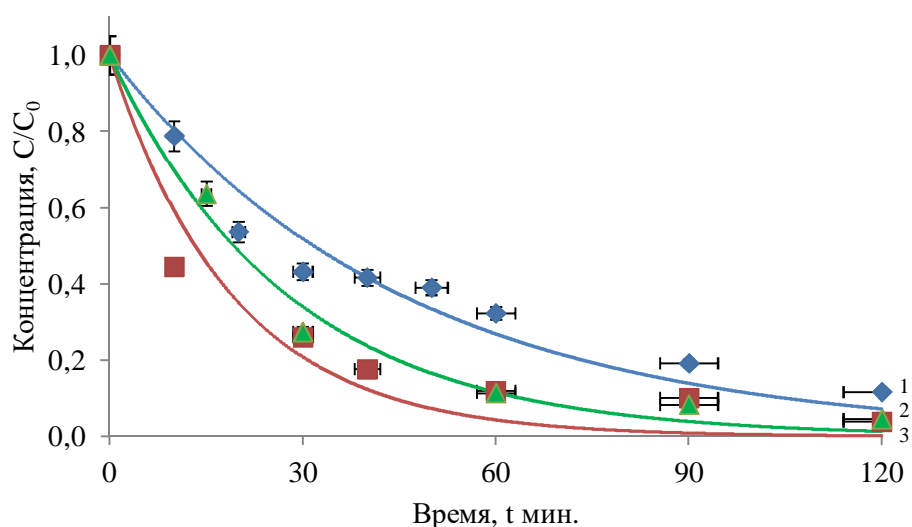
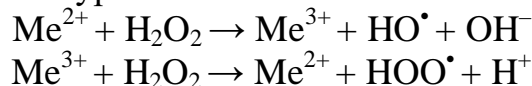
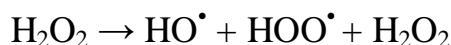


Рис. 1. Каталитические кривые окисления метиленового синего (1), метилового оранжевого (2) и динитрофенола (3)

Мы предполагаем, что в нашем случае реакция протекает аналогично таковому для реакции Фентона. Сначала происходит каталитическое разложение молекулы пероксида водорода в результате её взаимодействия с частицами феррита кобальта. В результате этого взаимодействия образуются радикалы, согласно уравнениям



Суммарно:



Затем образовавшиеся радикалы вступают во взаимодействие с молекулой красителя и окисляют её, в общем виде по схеме:



Полученные результаты хорошо аппроксимируются прямой в логарифмических координатах. Константы скорости реакции равны:

$$k_{\text{MC}} = 0,0218 \text{ с}^{-1}, k_{\text{MO}} = 0,0521 \text{ с}^{-1}, k_{\text{ДНФ}} = 0,0358 \text{ с}^{-1}.$$

Степень деструкции красителя рассчитывали по формуле:

$$W = (C_0 - C) / C_0 * 100 \%$$

Согласно расчету степень деструкции через 120 минут составила: $W_{\text{MC}} = 88 \%$, $W_{\text{MO}} = 96 \%$, $W_{\text{ДНФ}} = 95 \%$.

Полученные результаты говорят о том, что феррит кобальта, является эффективным катализатором для окисления органических загрязнителей и потенциально может применяться для очистки сточных вод.

Литература

- [1] Spinel cobalt(II) ferrite-chromites as catalysts for H_2O_2 decomposition: Synthesis, morphology, cation distribution and antistructure model of active centers formation / Tatarchuk T., Shyichuk A., Trawczyńska I., Yaremiy I., Pędziwiatr A.T., Kurzydło P., Bogacz F.B., Gargula R. // *Ceram. Int.* – 2020. Vol. 46. – P 27517. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.243>.
- [2] Magnetic Nanosorbents Based on Bentonite and CoFe_2O_4 Spinel / Khodosova N., Novikova L., Tomina E, Belchinskaya L., Zhabin A, Kurkin N. , Krupskaya V., Zakusina O., Koroleva T., Tyupina E., Vasiliev A. and Kazin P // *Minerals* – 2022. Vol. 12, № 11 – P. 1474. DOI: 10.3390/min12111474.

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

CuO/ZnO/ γ -Al₂O₃

**Курникова А.А., Ржаницына О.Ф., Румянцев Р.Н.,
Карапапас М.Е., Осадчая Т.Ю.**

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия,
г. Иваново, Шереметевский пр-т, д. 7. E-mail: 326813@bk.ru.*

Метанол является одним из важнейших по значению и масштабам производства продуктом, выпускаемым химической промышленностью. Именно с метанола начинается весь ряд продуктов органической химии. Он является сырьем при производстве формалина, формальдегида, карбамидоформальдегидного концентрата и смол, полиамида [1]. На основе метанола производятся антидетонационные присадки к бензинам. Метанол используется в производстве протеина, ядохимикатов и многих других важных продуктов.

Современными катализаторами синтеза метанола являются оксидные медь-цинк-алюминиевые системы [2]. Они могут быть приготовлены различными способами, однако, всё больший интерес ученых привлекает метод механохимической активации. Важными достоинствами этого способа являются его экологичность и простота, а также возможность сокращения количества отходов, стоков загрязнённых вод и уменьшения времени, необходимого для приготовления катализаторов [3,4]. За последние годы издано много работ, посвященных механохимическому синтезу катализаторов и адсорбентов, а также основных компонентов катализаторов [5, 6].

Целью работы является получение композиций CuO/ZnO/Al₂O₃, которые могут использоваться при производстве катализаторов для крупнотоннажных процессов синтеза метанола и конверсии монооксида углерода водяным паром в производствах аммиака.

Синтез катализаторов проводили при совместной механохимической обработке смеси оксидов меди, цинка и алюминия, взятых в стехиометрическом соотношении, исходя из следующего состава катализатора: CuO – 57 %, ZnO – 25 %, Al₂O₃ – 18 %. Механическая обработка проводилась в роliko-кольцевой вибрационной мельнице VM-4 с подведенной энергией 39,5-158 кДж/г. Смесь после активации подвергали сушке при температуре 120 °С и прокаливанию при температуре 300–350 °С.

В работе с помощью методов рентгенофазового, рентгеноструктурного, синхронного термического анализа, сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота изучен процесс получения CuO/ZnO/ γ -Al₂O₃ композитов (табл. 1). Установлено влияние спо-

соба получения, характера и интенсивности обработки на фазовый состав образующихся прекурсоров и физико-химические свойства полученных композитов.

Изучены процессы, протекающие на стадии механохимической активации смеси безводных оксидов $\text{CuO}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, смеси оксидов с карбонатом аммония и щавелевой кислотой. Определены оптимальные параметры получения $\text{CuO}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ композитов с развитой удельной поверхностью и пористой структурой.

Оптимальные условия получения и основные характеристики $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ композитов приведены в таблице 1

Таблица 1. Оптимальные условия получения и основные характеристики $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ композитов

Образец	$\tau_{\text{МХА}}$, мин/Е, кДж/г	$T_{\text{прокаливания}}$, °С	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г	$D_{\text{SCR}}^{\text{CuO}}$, Å
$\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	15/39,5	350	10,7±0,1	0,011	151
$\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}=1:1$	60/158	350	74,0±0,6	0,103	229
$\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3=1:0,5$	60/158	350	44,3±0,2	0,083	273

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-10210, <https://rscf.ru/project/21-73-10210/>.

Литература

- [1] Бочкарев В. В., Волгина Т. Н. Катализаторы получения метанола из синтез-газа // Катализаторы и каталитические процессы. 2011. № 9. С. 18–23.
- [2] Сазонов И. В. Катализаторы синтеза метанола // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. 2010. № 2. С. 117–122.
- [3] Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е. Некоторые закономерности механохимических взаимодействий в оксидных порошках // Стекло и керамика. 2014. № 1. С. 11–16.
- [4] Ильин А.А., Ильин А.П., Смирнов Н.Н., Орлова М.В., Гордина Н.Е. Механохимический синтез и каталитические свойства феррита меди // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2010. Т. 53. № 5. С. 86–90.
- [5] Ильин А.А., Румянцев Р.Н., Жуков А.Б., Ильин А.П. Механохимический синтез железомолибденового катализатора синтеза формальдегида // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 9–10. С. 51–58.
- [6] Румянцев Р.Н., Ильин А.А., Ильин А.П., Панкратова С.П. Механохимический синтез оксида железа из скрапа чугуна // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. № 3. С. 50–53.

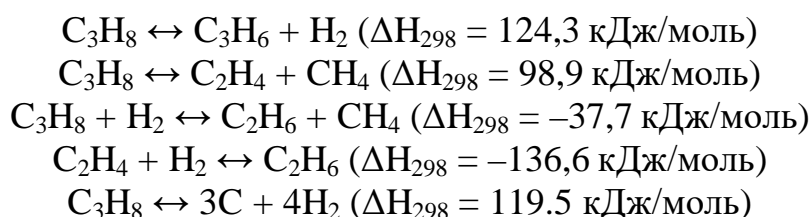
ОСОБЕННОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОПАНА ПРИ ИЕРАРХИЧЕСКОМ ПРЕОБРАЗОВАНИИ СЛОЖНООКСИДНЫХ СИСТЕМ

Курочкин А.В., Смирнова С.С., Маркова Е.Б.

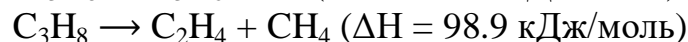
*Российский университет дружбы народов (РУДН), Россия, 117198, г. Москва,
ул. Миклухо-Маклая, д. 6. E-mail: ebmarkova@gmail.com.*

На данный момент сложноксидные системы $Ln_2M_2O_7$, где Ln – редкоземельный элемент, М – катионы металлов подгруппы IVb (Ti, Zr и Hf) широко изучают с применением различных методов [1–4]. Такой значительный интерес к системам $Ln_2O_3-MO_2$ вызван наличием выдающегося числа перспективных и существующих применений данных соединений в качестве материалов с высокой ионной проводимостью [1], фазовой стабильностью в широком диапазоне температур [2]. Как известно, низкотемпературные метастабильные фазы ZrO_2 (аморфные, кубические, тетрагональные), характеризующиеся высокой дисперсностью и развитой поверхностью, представляют наибольший интерес для катализа. Упрочнению таких низкотемпературных фаз диоксида циркония способствует включение различных анионов или катионов в его кристаллическую структуру [3, 4]. Добавление лантаноидов в каталитические системы или создание сложных оксидов являются одними из наиболее перспективных методов получения катализаторов, проявляющих высокую активность и стабильность в агрессивной среде, а также пригодных для использования в процессах крекинга [2]. Причина каталитической универсальности таких оксидов — наряду с их отличной устойчивостью при жестких условиях – заключается в стабилизации катионов переходных металлов при необычных степенях окисления, а также в высокой подвижности кислорода в структуре пирохлора. Следовательно, комплексные оксиды состава $Ln_2Zr_2O_7$ имеют важное значение в качестве материалов для изготовления катализаторов дегидрирования углеводородов. Они обладают высокой термостойкостью, высокой ионной проводимостью и химической стойкостью [1, 3–4].

Данный каталитический процесс превращения пропана является сложным и состоит из параллельно идущих реакций, которые можно описать следующими механизмами:



Задачей каталитического крекинга является смещение равновесия данного процесса к образованию целевых продуктов по уравнениям:



При термическом крекинге пропана образование продуктов начиналось выше 700 °С, и при 750 °С конверсия составляла всего 2 %, которая при дальнейшем повышении температуры до 800 °С увеличивается до 20 %, а основными продуктами являлись метан и этан.

В присутствии катализаторов на основе цирконатов РЗМ наблюдается увеличение конверсии пропана, которая достигает 100 % уже при температуре 700 °С для $(\text{Pr}_{0.25}\text{Yb}_{0.75})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (рис. 1).

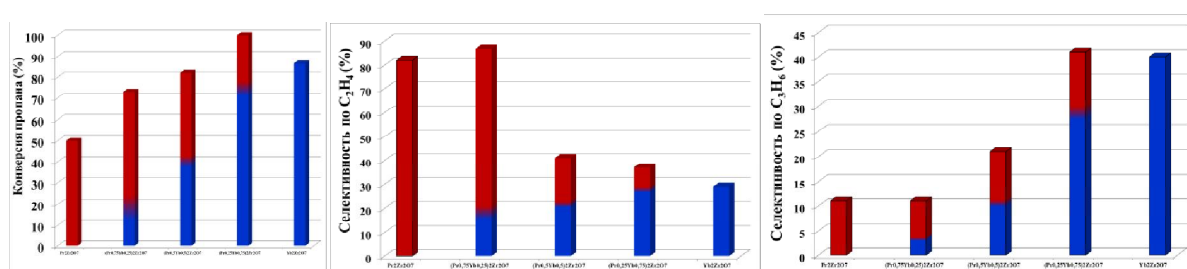


Рис. 1. Основные технологические характеристики каталитического превращения пропана

Помимо смещения степени полупревращения в область более низких температур, изменяется и селективность в отношении олефинов по сравнению с термокрекингом (рис. 1).

Было установлено, что максимум выхода этилена принадлежит катализатору $(\text{Pr}_{0.75}\text{Yb}_{0.25})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ с кристаллической структурой флюорита. Селективность по этилену составляет 86 % при температуре в 700 °С. При замещении металла в ряду $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 \rightarrow (\text{Pr}_{0.75}\text{Yb}_{0.25})_2\text{Zr}_2\text{O}_7 \rightarrow (\text{Pr}_{0.5}\text{Yb}_{0.5})_2\text{Zr}_2\text{O}_7 \rightarrow (\text{Pr}_{0.25}\text{Yb}_{0.75})_2\text{Zr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ выход по этилену снижается значительно (рис. 1). Катализаторы состава $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 \rightarrow (\text{Pr}_{0.75}\text{Yb}_{0.25})_2\text{Zr}_2\text{O}_7 \rightarrow (\text{Pr}_{0.5}\text{Yb}_{0.5})_2\text{Zr}_2\text{O}_7 \rightarrow (\text{Pr}_{0.25}\text{Yb}_{0.75})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ провоцируют протекание реакции по механизму дегидрирования.

Связи Ln–O, так и Zr–O имеют сильный ковалентный характер, а рассчитанные заселенности перекрытия положительны. Уменьшение длин связей O–Ln в ряду $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 > (\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)$, основном обусловлен сжатием оболочки 4f, данные изменения влекут на собой изменения в механизмах процесса каталитического превращения пропана. А это значит и к появлению дополнительных каталитических центров (рис. 2).

Искажения решетки, вызванные заменами Ln1 на Ln2 эквивалентны, поэтому кислородные вакансии не образуются, а искажение решетки также вызвано только замещением.

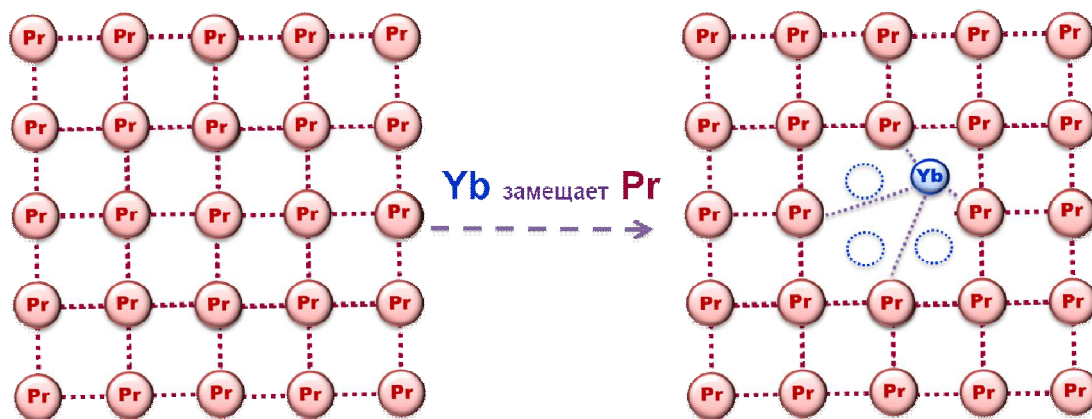


Рис. 1. Схема искажения каталитической решетки

Вследствие данных деформаций посадочная площадка пропана изменяется, вследствие чего разрыв C-C связи (рис.20) замещается на разрыв C-H связи (схема 1).

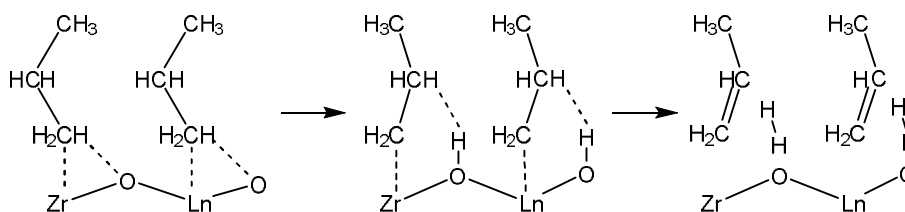


Схема 1. Механизм разрыва C-C связи

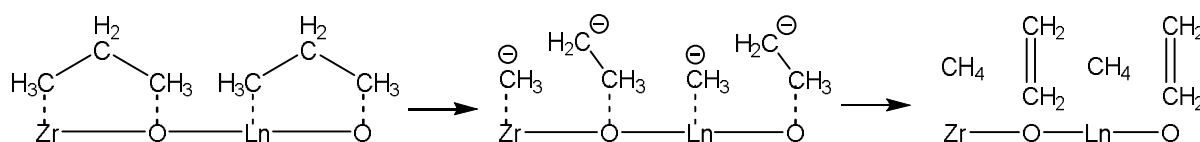
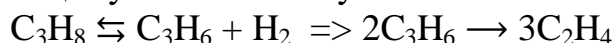


Схема 2. Механизм разрыва C-H связи

Однако результаты доказывают, что на всех катализаторах с различными центрами А уменьшение очень небольшого количества поверхностно-дефицитных форм кислорода. Количество кислорода следует порядку $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 > (\text{Pr}_{0.75}\text{Yb}_{0.25})_2\text{Zr}_2\text{O}_7 > (\text{Pr}_{0.5}\text{Yb}_{0.5})_2\text{Zr}_2\text{O}_7 > (\text{Pr}_{0.25}\text{Yb}_{0.75})_2\text{Zr}_2\text{O}_7 > \text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, что соответствует реакционной способности катализаторов в процессе протекающему по механизму:



Публикация выполнена при поддержке Системы грантов научных проектов РУДН, проект № 021521-2-000.

Литература

- [1] Blanchard P.E.R., Clements R., Kennedy B.J., Ling C.D., Reynolds E., Avdeev M., Stampfl A.P.J., Zhang Z., Jang L.-Y. // Inorg. Chem. 2012. Т. 51. С. 13237–13244.
- [2] Е.В. Маркова, А.С. Лядов, В.В. Курилкин, // J. Physical Chemistry A. 2016. Т. 90. С. 1754–1759.

- [3] Farmer J.M., Boatner L.A., Chakoumakos B.C., Du M.-H., Lance C., Bryan J.C. // J. Alloys Compd. 2014. Т. 605. С. 63–70.
- [4] Shamblin J., Tracy C.L., Palomares R.I., O'Quinn E.C., Ewing R.C., Neuefeind J., Feyngenson M., Behrens J., Trautmann C., Lang M. // Acta Mater. 2018. Т. 144. С. 60–67.

УЛЬТРАМИКРОСКОПИЯ. ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ПРЯМОГО ИЗМЕРЕНИЯ ЧИСЛЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НАНОЧАСТИЦ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

Курьяков В.Н.

Институт проблем нефти и газа РАН, Россия, г. Москва.

E-mail: Vladimir.kuryakov@ipng.ru.

Наночастицы и наноразмерные объекты, благодаря наличию у них большой удельной поверхности, востребованы как в научных исследованиях, так в прикладных задачах. Все больше появляется на рынке продуктов, содержащих в себе, так или иначе, наноразмерные объекты, которые придают продукту особые товарные свойства. При разработке катализаторов и адсорбентов вопрос удельной поверхности также актуален. Важной характеристикой наночастиц является их размер, он определяет появление новых свойств, не наблюдаемых у объемного образца материала. Существует много экспериментальных методов для измерения размеров наночастиц. Для наночастиц в виде порошка подходят методы электронной и атомно-силовой микроскопии. Для наночастиц диспергированных в жидкости для измерения размеров широко используются дифракционный метод, метод динамического рассеяния света и относительно новый метод анализа траекторий наночастиц. Для наночастиц диспергированных в жидкости важным параметром, помимо размера, также является их концентрация. Важно отметить, что прямых методов измерения концентрации наночастиц в жидкости не так много. Один из них – это метод ультрамикроскопии. За разработку данного метода и исследования коллоидных растворов Рихард Адольф Зигмонди был удостоен Нобелевской премии по химии в 1925 году. Однако приборы такого типа не сильно распространены.

В ультрамикроскоп, который, по сути, представляет собой оптический микроскоп со специальным методом освещения образца – боковое освещение образца мощным направленным источником света (лазером), можно наблюдать рассеяние от отдельных частиц, находящихся в исследуемой жидкости [1]. Сами наночастицы при этом не видны, ограничений связан-

ных с дифракционным пределом здесь нет. При относительно небольшом оптическом увеличении этот метод позволяет наблюдать броуновское движение наночастиц. Типичное изображение, получаемое таким методом, представлено на Рисунке 1. Каждая светлая точка на изображении – рассеяние от отдельной наночастицы. Специальное программное обеспечение позволяет определить количество таких светящихся точек в каждом кадре записанного видео или в реальном времени. Предварительная оценка объема образца, в котором происходит наблюдение, позволяет рассчитать численную концентрацию наночастиц.

Для наночастиц разной природы разные ограничения на минимальный размер частиц, которые можно наблюдать данным методом. Для металлических частиц из-за их сильного рассеяния минимальный размер около 10 нм. Для частиц из других материалов минимальный размер 50–70 нм. При этом с появлением более чувствительных цифровых камер данный метод будет применим к частицам меньшего размера.

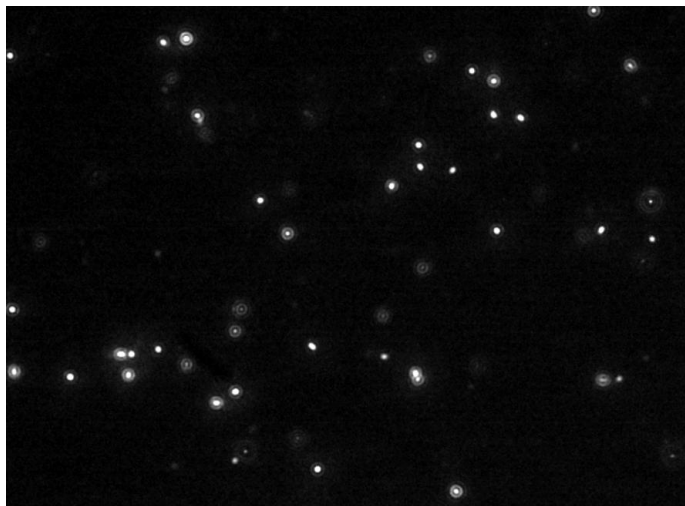


Рис. 1. Пример изображения образца наночастиц полистирола 270 нм в воде полученного на ультрамикроскопе

На российском приборе NPCounter со специализированным программным обеспечением для измерения численной концентрации наночастиц в жидких средах проведены исследования серии образцов стандартных наночастиц, которые показали, что данный прибор позволяет измерить численную концентрацию наночастиц с точностью не хуже 1–2 процента. Важным направлением дальнейших исследований является наработка опыта применения данного метода к наночастицам разной природы и разработка методик применения данного метода в прикладных задачах.

Литература

- [1] Описание метода ультрамикроскопии: [сайт]. URL: <http://npcounter.ru/> (дата обращения: 01.06.2023).

ВЛИЯНИЕ ИНЕРТНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ РАБОТЫ КАТАЛИЗАТОРА – СУЛЬФОКАТИОНИТА LEWATIT K2420 В СИНТЕЗЕ БУТАДИЕНА-1,3 ИЗ ТРИОКСАНА-1,3,5 И ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА

Кутузова Т.М., Ахмедьянова Р.А., Кузнецова О.М.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение Высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Россия, г. Казань. E-mail: achra108@rambler.ru.

Проведенными ранее исследованиями нами была показана возможность синтеза бутадиена-1,3 (БД) из изопрпилового спирта (ИПС) и формальдегида в присутствии гетерогенного катализатора Lewatit K2420 в одну технологическую стадию в мягких условиях, без угрозы коррозии оборудования [1, 2].

При изучении возможности повторного использования катализатора, было установлено падение активности катализатора, в то время как для гетерогенных катализаторов очень важен ресурс их использования. Синтез БД проводится в присутствии инертного растворителя – н-гексана. Была изучена возможность многократного использования катализатора при различном содержании н-гексана (н-Г) в реакционной массе (рис. 1).

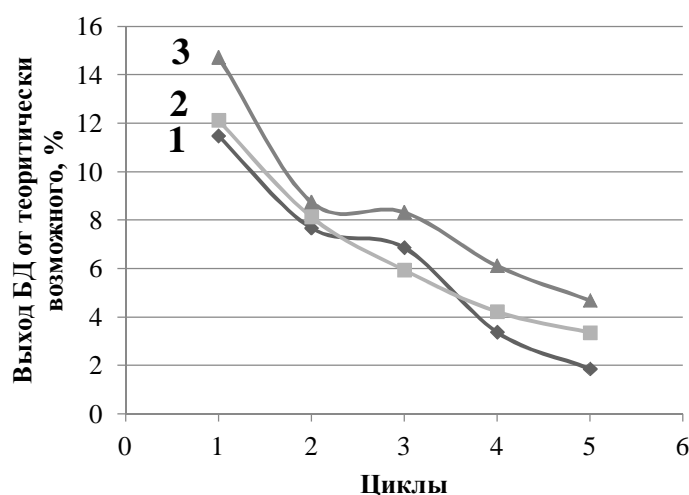


Рис. 1. Зависимость выхода БД от количества циклов работы катализатора; $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$.; [Lewatit K2420] = 30 % мас. от массы ТО и ИПС; $\tau = 180$ мин., [н-Г], % мас. от массы ФМ + ИПС = 50 (1), 100 (2), 200 (3)

Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что активность сульфокатионита Lewatit K2420 при повторном использовании падает, и это приводит к постепенному уменьшению выхода БД. Однако чем больше содержание инертного растворителя в реакционной массе, тем выше выход БД. Таким образом, избыток н-Г позволяет катализатору дольше сохранять каталитическую активность.

Это связано с тем, что присутствие н-Г в реакционной массе в какой-то степени предотвращает нежелательную олигомеризацию, либо частично растворяет образующиеся олигомеры, не давая им отлагаться на поверхности катализатора, закрывая активные центры.

Катализатор, использованный в пяти последовательных синтезах БД без какой-либо обработки, кроме операции фильтрования, был промыт н-Г для удаления отложившихся продуктов. Методом хроматомасс-спектрологии было установлено, что в порах и на поверхности сульфокатионита присутствует более 10 соединений с числом атомов углерода от 5 до 10.

Литература

- [1] Bogacheva T.M., Zevakina A., Akhmedyanova R.A., Zenitova L.A. Synthesis butadiene-1,3 from isopropyl alcohol and trioxane // The journal "Processes of petrochemistry and oil refining" (PPOR). – 2018. – V. 19. – N1. – P. 46–58.
- [2] Kutuzova T.M., Kuznetzova O.M., Akhmedyanova R.A. Cation-exchange resins as heterogeneous catalysts for the synthesis of 1,3-butadiene from propylene and formaldehyde *Chimica Techno Acta* .-2021, vol. 8(2), № 20218201 eISSN 2411-1414; № 20218201 eISSN 2411-1414; chimicatechnoacta.ru DOI: 10.15826/chimtech.2021.8.2.01.

ИЗУЧЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПРИ ТРАНСФОРМАЦИИ СОЛЕЙ ПАЛЛАДИЯ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРА ГИДРИРОВАНИЯ

Ласкин А.И., Зиннатов Р.А., Ильясов И.Р., Ламберов А.А.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Россия, г. Казань.

E-mail: artemka166@mail.ru.

Нанесенные на оксид алюминия палладиевые катализаторы широко используются в процессах селективного гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов в олефинсодержащих потоках. Синтез данных катализаторов состоит из ряда последовательных стадий. Это приготовление раствора соли палладия, нанесение соли на поверхность носителя, осушка

и термическая обработка. При этом взаимодействие между прекурсором и носителем может происходить на стадии пропитки и последующих термических обработок в результате обмена лигандов с функциональными группами носителя. Данные взаимодействия играют ключевую роль в конечных свойствах активной металлической фазы, определяя её морфологию, электронные свойства и, в конечном счете, эксплуатационные характеристики катализатора. Это определяет важность исследования процессов адсорбции и трансформации солей палладия на поверхности оксидных носителей и формирующейся активной фазы на всех стадиях синтеза.

Синтез катализаторов заключался в нанесении на поверхность $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ацетата и ацетилацетоната палладия из органических растворителей методом пропитки с последующей активацией в восстановительной или последовательных окислительной и восстановительной атмосферах. Исследование трансформации активной фазы и её влияния на активность катализаторов было проведено с помощью методов хемосорбционного титрования монооксидом углерода, температурно-программируемого восстановления водородом и температурно-программируемого окисления кислородом, совмещенные с масс-спектроскопией, зондовой ИК-спектроскопией, просвечивающей электронной спектроскопией.

В ходе исследования установлен стадийный механизм трансформации нанесённых на оксид алюминия ацетата и ацетилацетоната палладия в процессе восстановления. Показано взаимодействие солей палладия с гидроксильными группами по механизму «термолиза с переносом протона» с формированием связи Pd-O-Al.

Исследование трансформации нанесённых на оксид алюминия солей палладия в процессе термической обработки показало, что активация нанесённых на оксид алюминия ацетата и ацетилацетоната палладия в окислительной атмосфере протекает:

– с химическим взаимодействием солей палладия с гидроксильными и льюисовскими центрами по механизмам «термолиза с переносом протона» и «диссоциативной адсорбции» соответственно с формированием связи Pd-O-Al. Данные процессы протекают при температурах ниже термической деструкции не нанесённых солей палладия и приводят к формированию кластеров оксида палладия и палладий-алюминатных фаз. Их восстановление сопровождается формированием кластеров и плохо окристаллизованных частиц палладия;

– с термическим разложением ацетата и ацетилацетоната палладия и формированием кристаллических фаз оксида палладия. В процессе восстановления из оксида палладия формируются хорошо окристаллизованные частицы металла сферической и овальной форм.

Высокотемпературные обработки в атмосфере водорода предварительно окисленных палладиевых катализаторов не приводят к полному восстановлению палладия, что обусловлено сохранением связи Pd-O-Al. При

этом концентрация палладия в степени окисления +2 в восстановленных катализаторах сопоставима с количеством соли палладия, взаимодействующей с центрами Бренстеда и Льюиса по механизмам «термолиза с переносом протона» и «диссоциативной адсорбции» соответственно.

Процессы взаимодействия ацетата и ацетилацетоната палладия с поверхностью оксида алюминия по механизмам «термолиза с переносом протона» и «диссоциативной адсорбции» приводят к формированию кластеров и частиц металла, в структуру которых входят центры из двух атомов палладия, наиболее активных в реакциях гидрирования метилацетилена и пропадиена в пропан-пропиленовой фракции.

Для катализаторов селективного гидрирования метилацетилена и пропадиена в пропан-пропиленовой фракции оптимальным размером частиц палладия является 2–5 нм. Катализаторы с частицами данных размеров обладают высокой активностью в реакциях гидрирования ацетиленового и диенового углеводородов.

Литература

- [1] Ласкин А.И., Ильясов И.Р., Ламберов А.А. // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 2. С. 200–206.
- [2] Laskin A., Ilyasov I., Lamberov A. // New Journal Chemistry. 2020. V. 44. P. 1719–1732.

АЭРОБНОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ МОДЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В ПРИСУТСТВИИ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ

Латыпова С.Ш., Есева Е.А., Акопян А.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Россия, г. Москва.

E-mail: c113518@gmail.com.

Ввиду неблагоприятного влияния содержания серы в нефтяных фракциях, заключающееся в пагубном воздействии сернистых соединений на окружающую среду, задача по ее удалению на сегодняшний день является весьма важной. Вместе с неуклонным увеличением содержания серы в добываемом углеводородном сырье растет необходимость ужесточения условий традиционных водородных процессов обессеривания, что приводит к значительным капитальным и энергозатратам. Осуществлять эффективное удаление серы позволяют безводородные методы, характеризующиеся относительно мягкими условиями проведения процесса по сравнению с

гидроочисткой, которые включают в себя такие методы как экстракция, адсорбция, биообессеривание, а также окислительное обессеривание. Последний в свою очередь привлекает все большее внимание ввиду высокой эффективности и селективности удаления трудноудаляемых сероорганических соединений, таких как бензотиофен (БТ), дибензотиофен (ДБТ) и их производных [1].

В окислительном обессеривании широко применяется пероксид водорода в качестве окислителя ввиду его экологичности, так как в ходе реакции в качестве побочного продукта образуется вода. Однако использование дорогого водорастворимого пероксида водорода сопряжено с проблемами массопереноса в ходе образования двух фаз, а также с серьезными проблемами пожарной безопасности при хранении. Переход от пероксидного окисления углеводородного сырья к аэробному в последнее время является в высокой степени перспективным решением, поскольку в качестве окислителя используется доступный, дешевый и экологически безопасный кислород воздуха [2].

Существенным недостатком известных каталитических систем аэробного окислительного обессеривания является их чувствительность к углеводородным средам, поскольку они проявляют высокую активность при использовании растворителей, содержащих третичный атом углерода (например, декалин) и практически неактивны в нормальных алканах (например, додекан) [3]. Стоит подчеркнуть, что нефтяное сырье содержит немалую долю неразветвленных алканов, в связи, с чем разработка катализаторов, эффективных в аэробном окислении сероорганических соединений в среде нормальных алканов, является интересной и актуальной задачей.

Значительный интерес представляют катализаторы аэробного окисления на основе цеолитных материалов, которые находят широкое применение в промышленном масштабе. Цеолиты как материалы-носители обладают комплексом важных характеристик, таких как высокоразвитая пористая структура, высокая термическая стабильность, а также регулируемая кислотность [4].

В настоящей работе на основе железосодержащих цеолитных материалов была синтезирована серия катализаторов, где в качестве носителей использовали индивидуальные цеолиты ZSM-5, ZSM-12 и композитные цеолитные материалы ZSM-5/ZSM-12, ZSM-12/HMS, представляющих собой мезопористые материалы, для процесса аэробного окисления сероорганических соединений в модельном топливе с использованием растворителя нормального алкана – додекана. Полученные катализаторы были охарактеризованы набором физико-химических методов: ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, рентгеноспектральный флуоресцентный элементный анализ, сканирующая электронная микроскопия, спектроскопия диффузного

отражения в области УФ, термопрограммируемая десорбция аммиака. Детально исследовано влияние типа носителя, температуры реакции, загрузки катализатора, а также природы серосодержащего субстрата на скорость реакции окисления дибензотиофена. По данным рентгенофазового и элементного анализа (Si/Al), показано, что кристалличность и структура цеолита сохраняется после нанесения металла на ее поверхность. Полное окисление дибензотиофена было достигнуто в присутствии катализатора Fe-ZSM-12 при следующих условиях: 2 ч, 150 °С, 1 масс.% катализатора, расход воздуха 6 л/ч. Сравнение активности полученных катализаторов приведено в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики железосодержащих цеолитных материалов и оценка их активности в реакции окисления дибензотиофена (условия: $V_{mc} = 30$ мл, 500 ppm S, 0,5 масс.% катализатора, 150 °С, 1 атм, 6 л/ч, 550 об/мин, 2 ч)

Таблица	Si/Al	$S_{A_{90}}, \text{г}^2/\text{а}$	Эффективность, %
ZSM-5	32	457	31
ZSM-12	100	271	35
ZSM-5/ZSM-12	54	274	22
ZSM-12/HMS	64	249	8
Fe-ZSM-5	31	129	96
Fe-ZSM-12	99	240	95
Fe-ZSM-5/ZSM-12	52	150	30
Fe-ZSM-12/HMS	63	143	77

Литература

- [1] Iqrash Shafiq, Sumeer Shafique, Parveen Akhter, Manzar Ishaq, Wenshu Yang, Murid Hussain. // Journal of Cleaner Production. 2021. V. 294. P. 1–17.
- [2] Есева Е.А., Аюкопян А.В., Анисимов А.В., Максимов А.Л. // Нефтехимия. 2020, том–60, № 5, с. 586–599.
- [3] Eseva E., Akopyan A., Schepina A., Anisimov A., Maximov A. // Cat. Comm. 149 (2021), 106256.
- [4] Hai Wang, Liang Wang, Feng-Shou Xiao // ACS Cent. Sci. 2020. V. 6. P. 1685–1697.

ОСОБЕННОСТИ СОПРЯЖЁННОГО ПРОЦЕССА АЛЬДОЛЬНО-КРОТОНОВОЙ КОНДЕНСАЦИИ – ГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

Лебедев И.В., Марцинкевич Е.М., Брук Л.Г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет», РФ, г. Москва. E-mail: ilya1647@mail.ru.

Последнее время на территории Российской Федерации разрабатываются месторождения всё более тяжёлых нефтей, которым сопутствуют значительные количества попутного нефтяного газа (ПНГ), поэтому всё большее внимание привлекает задача рационального использования ПНГ, а не обычного сжигания на факелах [1].

Различные тяжёлые компоненты попутного нефтяного газа могут быть подвержены последовательно окислительному пиролизу и гидроформилированию с получением ценных химических соединений, таких как метилэтилкетон, пропионовый альдегид и другие, которые в свою очередь могут идти на сопряжённый процесс конденсации – гидрирования с образованием высокооктановых добавок к топливам и других присадок [2, 3].

Базовым катализатором сопряжённого процесса конденсации – гидрирования является металлический палладий, нанесённый на активированный уголь (марки АУ № 10, 20 и 30), а сырьём для данного процесса служит метилэтилкетон (МЭК).

При классическом варианте проведения альдольно-кродоновой конденсации получается широкий спектр побочных продуктов при малой селективности по целевым компонентам. Важной особенностью сопряжённого процесса является то, что введение в реакционную систему металлического палладия и водорода резко увеличивает селективность по целевым продуктам (3-метилгептану и 5-метил-3-гептанону), подавляя побочные реакции. Общая схема образования целевых продуктов представлена на рисунке 1 [4].

Состав и строение активированных углей, выбранных в качестве носителей, исследовались следующими физико-химическими методами: электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, элементный анализ, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой [5].

Анализ фазового состава и карт распределения элементов показал, что наиболее вероятными кристаллическими фазами в восстановленном катализаторе являются гидрид палладия $PdH_{0/64}$ (основная фаза) и кристобалит SiO_2 , а также кальций в виде сульфида при равномерном распределении палладия.

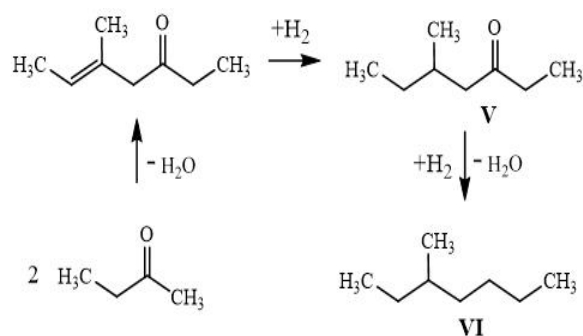


Рис. 1. Схема образования целевых продуктов

В работе исследовалось то, как температура процесса, массовое содержание палладия, время контактирования и мольное отношение водород/метилэтилкетон влияют на основные характеристики работы катализатора (активность и селективность).

Для понимания механизма процесса особенно интересны результаты по исследованию влияния мольного отношения $H_2/MЭК$ на показатели процесса. Отсутствие влияния водорода на образование алкана в данных условиях может быть следствием того, что водород принимает непосредственное участие в реакции, идущей после лимитирующей стадии.

В результате проведённых экспериментов были установлены оптимальные условия проведения сопряжённого процесса конденсации – гидрирования МЭК: содержание металлического палладия 0,3 % масс., температура реакции – 300 °С и время контакта – 20 с, мольное отношение водород/МЭК – 1,25/1 при суммарной селективности 97 % и степени превращения метилэтилкетона 30 %.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения №075-15-2021-689 от 01.09.2021 г.

Литература

- [1] Andrews-Speed P. Applying institutional theory to the low-carbon energy transition Energy Res. Social. Sci., 13, 2016, 216–225 p.
- [2] Di Cosimo J.I., Diez V.K., Apesteguía C.R. Base catalysis for the synthesis of α,β -unsaturated ketones from the vapor-phase aldol condensation of acetone. Appl. Catal. A Gen. 1996,137, 149–166 с.
- [3] Kelly G.J. Aldol Condensation Reaction and Catalyst Therefor. U.S. Patent No. 670692816 March 2004.
- [4] Афаунов, А., Марцинкевич, Е., Турищева, Е., Флид, В., Брук, Л. Известия Академии наук. Серия химическая //Известия Академии наук. – №. 9. – С. 1940–1948.
- [5] Локтева Е.С., Голубина Е.В., Антонова М.В., Клоков С.В., Маслаков К.И., Егоров А.В., Лихолобов В.А. Катализатор гидрохлорирования хлорбензола, полученный пиролизом пропитанных нитратом палладия древесных опилок. Кинетика и катализ. 2015, 56. 753–762 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТОЧЕК ФЕРМЕНТАТИВНОЙ АКТИВНОСТИ АКТИВИРОВАННОЙ ПРИРОДНЫМ КРАСИТЕЛЕМ КУМАРИНОМ С-525 ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПЛЕКСА ЦИТОХРОМА С С КАРДИОЛИПИОМ КАК ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА

Левченко И.Н.¹, Владимиров Г.К.², Володяев И.В.³

¹*Российский Национальный Исследовательский Медицинский Университет им. Н.И. Пирогова, г. Москва, Россия.*

²*Первый МГМУ им. И.М. Сеченова, Институт регенеративной медицины, г. Москва, Россия.*

³*Московский Государственный Университет, Биологический факультет, г. Москва, Россия.*

Хемилюминесценции, активированная кумарином С-525 имеет интенсивность в ~ 2000 раз выше, чем спонтанная хемилюминесценции липидов, при этом не отличается от нее по параметрам кинетических кривых и может быть использована для решения поставленной задачи сравнения моделирования количества и величины точек ферментативной активности активированной кумарином С-525 хемилюминесценции под действием комплекса цитохрома С с кардиолипином как катализатора. Этот комплекс образует наночастицы диаметром 8–11 нм, которые освобождаются центрифугированием и имеют стандартный размер и структуру. Таким образом комплекс цитохром С с кардиолипином ближе соответствует гетерогенным катализаторам, чем гомогенным, хотя в полном смысле описание гетерогенного катализатора к нему не подходит. Тем не менее в первом приближении мы используем этот формализм. На основании анализа параметров комплекса CytC-CL, как катализатора, кумарина С-525, пероксидазы хрена и люминола, проведены исследования сравнения сенсibiliзирующей способности кумаринов С-525, как физического активатора с целью уточнения значений и количества точек ферментативной активности.

Литература

- [1] Владимиров Г.К. Владимиров Ю.А. Структура и пероксидазная функция комплекса цитохрома с с кардиолипином в водной среде и в неполярном окружении. – 2018.
- [2] Владимиров Ю.А., Проскурнина Е.В., Измайлов Д.Ю., Новиков А.А., Брусничкин А.А., Осипов А.Н., Каган В.Е. Механизм активации пероксидазной активности цитохрома с кардиолипином // Биохимия. – 2006. – Т. 71. – № 9. – С. 1215–1224.

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЯ И СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ НА ГИДРОГЕНИЗАЦИЮ ЗАМЕЩЕННЫХ 2-НИТРОАЗОБЕНЗОЛОВ НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Лефедова О.В., Немцева М.П., Шаронов Н.Ю.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия,
г. Иваново. E-mail: physchem/606@yandex.ru.*

Выяснение причин и характера влияния природы заместителя и состава растворителя на кинетические особенности и селективность жидкофазной каталитической гидрогенизации соединений, содержащих несколько реакционноспособных групп, представляет собой теоретическую и практически значимую задачу.

В работах, посвященных гидрогенизации замещенных нитро- и азобензолов на скелетном никеле, отмечается, что введение кислоты или основания в состав водного раствора 2-пропанола приводит к различному изменению скорости превращения азо- и нитрогрупп. В присутствии кислоты, как правило, гидрирование азогруппы ускоряется, в то время как увеличение скорости восстановления нитрогруппы наблюдается при введении основания. С этой точки зрения, исследование кинетики гидрогенизации соединений, имеющих обе реакционноспособные группы, например, замещенных 2-нитроазобензолов, и оценка селективности реакции по отношению к промежуточным продуктам превращения нитро- и азогрупп, в том числе содержащим триазольный цикл, представляет научный интерес.

Практическая значимость данного процесса обусловлена тем, что продукты гидрогенизации 2НАБ являются исходными соединениями при получении циклических соединений различного строения, фотостабилизаторов полимерных материалов, ингибиторов коррозии, гербицидов и пр. [1, 2].

В работе изучен процесс гидрогенизации 2-нитро-2'-гидрокси-5'-(1,1'-тетраметилбутил)-азобензола (2НАБТМ), 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензол (2НАБМ) и 2-нитро-2'-гидрокси-5'-карбоксиязобензол (2НАБК) с целью получения соответствующих бензотриазолов на скелетном никелевом катализаторе в нейтральном водном растворе 2-пропанола азеотропного состава, а также в присутствии уксусной кислоты или гидроксида натрия. Согласно полученным данным, определяющее влияние на селективность этого процесса оказывает состав растворителя. Превращение азо- и нитрогруппы, входящих в состав исходного соединения, протекает в параллельных стадиях, и введение кислотных или основных добавок приводит к изменению соотношения скоростей этих стадий, в связи с этим,

изменяется и селективность гидрогенизации 2-нитроазобензолов по продуктам реакции, содержащим триазольный цикл, в частности, по N-оксидам замещенных бензотриазолов, и по нитрогидразосоединениям. Наибольшее влияние природы заместителя на селективность гидрогенизации в растворителе любого состава проявляется для той группы, скорость превращения которой в данной среде выше. В присутствии кислоты варьирование заместителя сильнее отражается на скорости гидрогенизации азо-, а в присутствии основания – нитрогруппы. Было установлено, что изменение скорости превращения обеих реакционноспособных групп согласуется со значениями константы Гаммета. Электроноакцепторный заместитель оказывает дезактивирующее действие на скорость превращения нитро- и азогрупп. Для повышения селективности гидрогенизации 2-нитроазобензолов по отношению к соединениям, содержащим триазольный цикл, рекомендуется в состав водного раствора 2-пропанола вводить добавки гидроксида натрия. Данные, приведенные в таблице, позволяют оценить влияние состава растворителя на максимальное количество замещенных N-оксидов ($n_{НО}$) и 2-нитрогидразобензолов ($n_{НГБ}$), а также на соотношение вкладов параллельных направлений ($n_{НО}/n_{НГБ}$) в общей схеме превращений замещенных 2-нитроазобензолов.

Таблица. Влияние состава растворителя на максимальное количество N-оксидов ($n_{НО}$) и 2-нитрогидразобензолов ($n_{НГБ}$) и их соотношения ($n_{НО}/n_{НГБ}$) при гидрогенизации замещенных 2-нитроазобензолов

Исходное соединение	$n_{НО}$, ммоль	$n_{НГБ}$, ммоль	$n_{НО}/n_{НГБ}$
2-пропанол – вода (растворитель I)			
2НАБТМ	1.90	1.65	1.1
2НАБМ	1.50	1.80	0.8
2НАБК	0.55	1.75	0.3
2-пропанол – вода – H^+ (растворитель II)			
2НАБТМ	0.65	2.90	0.2
2НАБМ	0.75	2.50	0.3
2НАБК	0,50	1.65	0.3
2-пропанол – вода – OH^- (растворитель III)			
2НАБТМ	2.80	1.15	2.4
2НАБМ	1.95	1.05	1,9
2НАБК	1.25	0.30	4.1

Характерно, что максимальное количество образующихся N-оксидов и 2-нитрогидразопроизводных при варьировании заместителя соответствуют изменению значений констант Гаммета, а также изменению реакционной способности нитро- и азогрупп в общей схеме превращения 4НАБМ в условиях гидрогенизации [3].

Зависимость соотношения количеств ($n_{НО}/n_{НГБ}$) от состава растворителя описывается следующей последовательностью:

$$(n_{\text{НО}}/n_{\text{НГБ}}) \text{ III} > (n_{\text{НО}}/n_{\text{НГБ}}) \text{ I} > (n_{\text{НО}}/n_{\text{НГБ}}) \text{ II}.$$

Согласно приведенной последовательности присутствие основания в составе растворителя приводит к возрастанию вклада направления, связанного с превращением нитрогруппы, в то время как присутствие кислоты способствует присоединению водорода по азогруппе при гидрогенизации замещенного 2НАБ.

Следует отметить, что в нейтральном водном растворе 2-пропанола и с добавкой кислоты наличие ЭА заместителя в 2НАБ приводит к снижению вклада направления, приводящего к образованию N-оксида бензотриазола, что не характерно для среды с добавкой основания. Селективность гидрогенизации замещенных 2НАБ по отношению к промежуточным продуктам определяется сочетанием двух факторов: характером заместителя и составом растворителя. Очевидно, что более значимым является состав растворителя, в частности, наличие добавок гидроксида натрия в его составе, что, в первую очередь, обусловлено возможностью реализации гомогенно-каталитической стадии триазольной циклизации, скорость которой зависит от pH среды.

Установлено, что максимальное содержание замещенных N-оксидов бензотриазола несколько уменьшается при переходе от 2НАБТМ к 2НАБМ, соответственно с 1.9 ммоль до 1.5 ммоль. В случае 2НАБК максимальное число моль N-оксида значительно снижается до 0.55 ммоль. Однако максимальное количество нитрогидразопроизводных практически не зависит от характера заместителя и отличается не более чем на 8 %. В целом введение ЭА заместителя в молекулу 2НАБ во всех составах растворителя приводит к снижению селективности гидрогенизации по отношению, как к N-оксиду, так и к нитрогидразопроизводному. Однако, наиболее ярко это проявляется при введении в состав растворителя гидроксида натрия.

Можно констатировать, что для увеличения селективности реакции по отношению к соединениям, содержащим триазольный цикл, необходимо использование растворителей с добавкой основания, что не противоречит данным литературы и ранее проведенным экспериментам, которые обсуждаются нами работе [4].

Литература

- [1] Liu G.B., Zhao H.Y., Yang H.J. *Adv. Synth. Catal.* 2007. V. 349. P. 1637–1640.
- [2] Finšgar M., Milošev I. *Corrosion Science.* 2010. V. 52, N. 9. P. 2737–27.
- [3] Hoang A., Kalachnikova V.A., Lefedova O.V. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61, N 3. P. 10–15.
- [4] Теория и практика процессов жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов. М.: Красанд. 2016. 528 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОДНОСТАДИЙНОГО СИНТЕЗА ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА ИЗ CO₂ НА КАТАЛИЗАТОРЕ CuO-ZnO-MnO/SAPO-18

Лилякова Е.И.¹, Старожицкая А.В.²

¹МИРЭА – Российский технологический университет, Россия, г. Москва.

E-mail: e.lilyakova01@mail.ru.

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Россия, г. Москва.

Мировым трендом химической промышленности является снижение выбросов углекислого газа за счет развития технологий по его улавливанию, выделению и переработке в химические продукты. Несмотря на активные исследования в области конверсии CO₂ на гетерогенных катализаторах в ценные нефтехимические продукты, на сегодняшний день в промышленном масштабе реализовано только получение метанола в качестве товарного продукта. В то время, как одностадийный синтез диметилового эфира, уксусной кислоты, спиртов C₂₊ и углеводов все еще находится на стадии лабораторных и расчетных исследований.

В данной работе проведено моделирование синтеза диметилового эфира из синтез-газа (смесь H₂, CO₂, CO) в одну стадию на катализаторе CuO-ZnO-MnO/SAPO-18, и осуществлен поиск оптимальных условий для достижения максимального выхода ДМЭ и конверсии CO₂.

Для моделирования выбрана полумеханистическая кинетическая модель N.D. Otalvaro [1], основанная на механизме W. Lu [2], который включает в себя 3 обратимые реакции: гидрирование CO₂ с образованием метанола, дегидратация метанола и реакция водяного сдвига, а также конкурентную адсорбцию CO, CO₂ и метанола по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда.

Зависимости констант равновесия от температуры участвующих в системе реакций найдены из положений термодинамики. Значения констант скорости и констант адсорбции рассчитывались в ходе решения обратной задачи химической кинетики на основе массива экспериментальных данных, полученных на изотермическом реакторе с неподвижным слоем катализатора CuO-ZnO-MnO/SAPO-18, при T = 250–350 °C, P = 10–40 бар, CO₂/CO = 1/3–1 моль/моль; H₂/CO_x = 3 моль/моль, условное время контакта = 1,25–20 Г_{кат.} ч/моль [3]. Поиск кинетических параметров осуществляли минимизацией абсолютных отклонений расчетных значений парциального давления компонентов от экспериментальных значений с помощью генетического алгоритма, реализованного на языке программирования Python.

Модель N.D. Otalvaro с найденными нами кинетическими параметрами позволила описать массив экспериментальных данных с ошибкой менее 15 % отн. (Рис. 1). При этом коэффициенты детерминации и корреляции Пирсона для расчетных и экспериментальных данных имеют значение более 0,9, что свидетельствует о высокой точности и предсказательной силе модели.

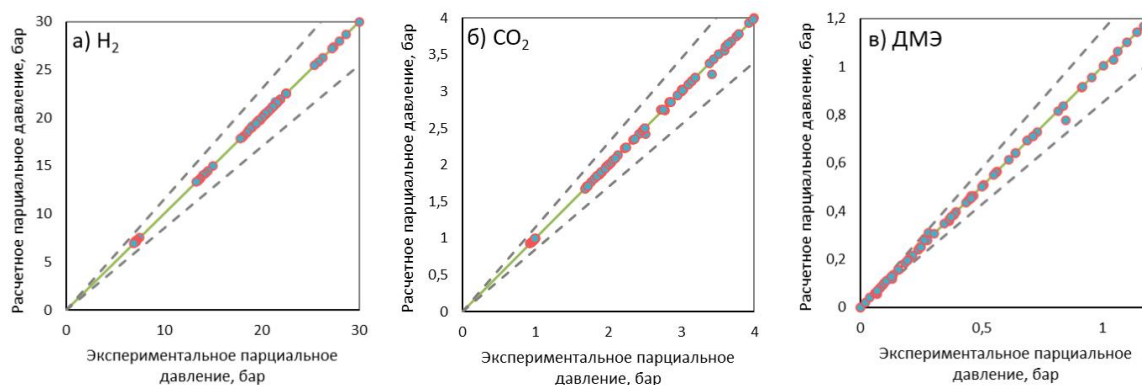


Рис. 1. Графики корреляции расчетных и экспериментальных значений парциального давления для H_2 (а), CO_2 (б), ДМЭ (в).
Пунктирные линии соответствует ошибке 15% отн.

Осуществлен поиск оптимальных условий. Для этого решали прямую задачу химической кинетики с различными начальными условиями и оценивали выход ДМЭ и конверсию CO_2 . Начальные условия варьировали в следующем диапазоне: $T = 250\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$; $P = 5\text{--}50$ бар; $CO_2/CO = 0,2\text{--}2$ моль/моль; $H_2/CO_x = 1\text{--}5$ моль/моль, условное время контакта $1\text{--}20$ г_{кат.}ч/моль. Влияние давления и температуры на конверсию CO_2 и выход ДМЭ представлены на (Рис. 2), влияние состава сырья представлено на (Рис. 3).

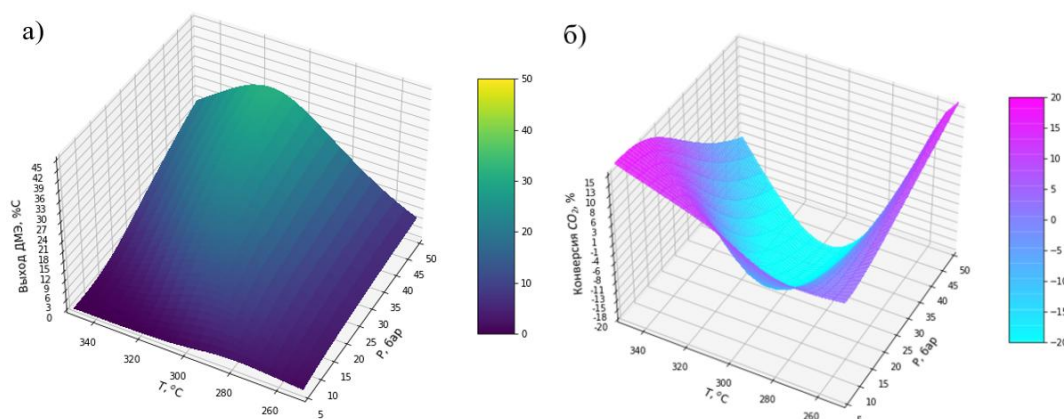


Рис. 2. Зависимость выхода ДМЭ от температуры и давления (а), зависимость конверсии CO_2 от температуры и давления (б) при молярных соотношениях $CO_2/CO = 0.3$; $H_2/CO_x = 3$, время контакта = 6 г_{кат.}ч/моль

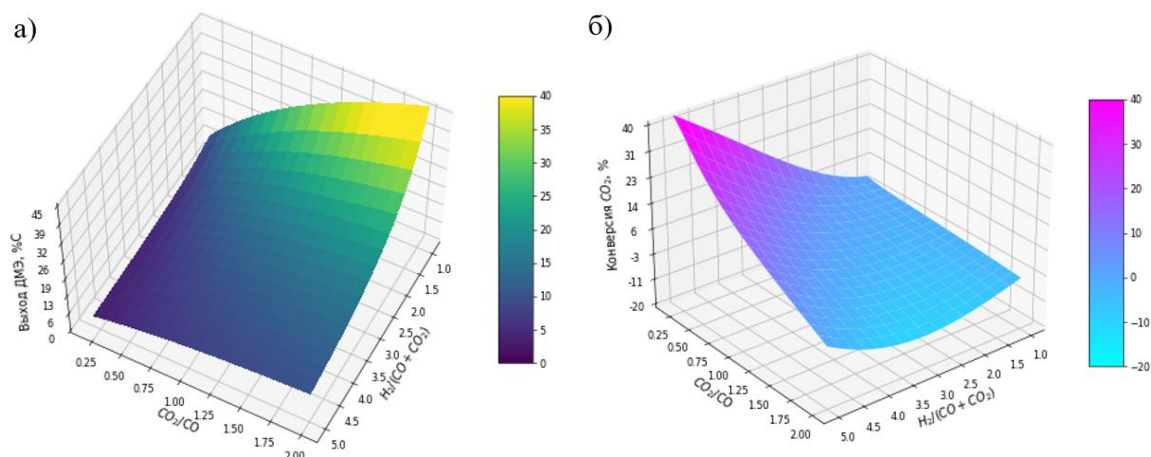


Рис. 3. Зависимость выхода ДМЭ от молярных соотношений CO_2/CO и H_2/CO_x (а); зависимость конверсии CO_2 от молярных соотношений CO_2/CO и H_2/CO_x (б) при $T = 260\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 50\text{ бар}$, время контакта = $6\text{ Г}_{\text{кат.}}\cdot\text{ч/моль}$

В качестве оптимальных условий были выбраны условия: $T = 260\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 50\text{ бар}$, $\text{CO}_2/\text{CO} = 0,3\text{ моль/моль}$; $\text{H}_2/\text{CO}_x = 3\text{ моль/моль}$; условное время контакта $6\text{ Г}_{\text{кат.}}\cdot\text{ч/моль}$, при которых выход ДМЭ составляет $8,9\%$, а конверсия $\text{CO}_2 = 10\%$.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

Литература

- [1] Otalvaro, N.D., Bilir, P.G., Delgado, K.H., Pitter, S., Sauer, J. // Catalysts. 2022. V. 12. № 3. P. 347.
- [2] Lu, W.Z.; Teng, L.H.; Xiao, W.D. // Chemical Engineering Science. 2004. V. 59. № 22–23. P. 5455–5464.
- [3] Ateka, A., Ereña, J., Sánchez-Contador, M., Perez-Uriarte, P., Bilbao, J., Aguayo, A.T. // Applied Sciences. 2018. V. 8. № 5. P. 677.

ДЕГИДРИРОВАНИЕ ПРОПАНА В ПРОПИЛЕН НА КАТАЛИЗАТОРАХ $\text{CrO}_x\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$: ВЛИЯНИЕ ИСТОЧНИКА КРЕМНИЯ, МОДИФИКАЦИИ РУТЕНИЕМ И ОБРАБОТКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМОЙ

**Локтева Е.С., Голубина Е.В., Каплин И.Ю., Маслаков К.И.,
Харланов А.Н., Исайкина О.Я.**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет.

Постоянный рост потребности промышленности в пропилене не удовлетворяется существующими производствами (термический и каталитический крекинг углеводородов), причем разрыв непрерывно увеличивается. Поэтому все большую актуальность приобретают процессы дегидрирования пропана. Достоинством окислительного дегидрирования является экзотермический характер, недостатками – образование продуктов окисления и взрывоопасность. Неокислительное дегидрирование реализовано в промышленности (процессы Oleflex на платиновых катализаторах и SATOFIN на оксидно-хромовых катализаторах), однако разработка новых катализаторов со сниженным содержанием токсичного хрома, с повышенной селективностью и стабильностью/способностью к регенерации остается насущной задачей [1, 2]. В ряде работ показано, что вспомогательным активным компонентом хромсодержащих катализаторов может служить координационно-ненасыщенный оксид циркония [3] в виде мелкодисперсной фазы, а хорошим носителем – оксид кремния, не способный к сильному взаимодействию с оксидами хрома [4].

Другой актуальной проблемой является утилизация отхода производства риса – рисовой шелухи, с трудом поддающейся биоразложению в связи с высоким содержанием оксида кремния [5].

В настоящей работе катализаторы с пониженным (по сравнению с промышленными катализаторами процесса SATOFIN) содержанием оксида хрома (9 масс. %) и модифицированные оксидом циркония ($(\text{CrO}_x+\text{ZrO}_2)/\text{SiO}_2=0.8$) готовили с применением SiO_2 , полученного прокаливанием рисовой шелухи на воздухе. Также их модифицировали введением небольшого количества рутения (0.5 или 1 масс. %). В работе выявлено влияние обработки катализаторов низкотемпературной плазмой тлеющего разряда (аргоновая и аргон-водородная плазма) перед каталитическими испытаниями с целью повышения содержания активного Cr^{3+} . Катализаторы готовили осаждением компонентов $(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,

ZrO(NO₃)₂·H₂O, а также Ru(OH)Cl₃ с целью модификации рутением) в присутствии темплата (бромид цетилтриметиламмония) на SiO₂, полученный прокаливанием рисовой шелухи при 600 °С. Прекурсоры выдерживали в течение 2 суток при 95 °С и прокаливали при 600 °С. Обработку плазмой тлеющего разряда проводили в течение 30 мин на лабораторной установке собственного изготовления. Катализаторы тестировали в неокислительном дегидрировании пропана при температурах 500, 550 и 600 °С и давлении 1 атм. на проточной каталитической установке УлКат (Унисит, Россия) с неподвижным слоем катализатора. Предварительно катализатор (100 мг) нагревали до температуры реакции в потоке N₂ (20 мл/мин), а затем подавали в реактор реакцию смесь 40 об. % C₃H₈ и 60 об.% N₂ (F₀ = 30 мл/мин). Продукты анализировали на хроматографе Кристалл-5000.2 (Хроматэк, Россия) с использованием колонки Al₂O₃ "S" PLOT (30 м, Agilent J&W, США) детектора ионизации в пламени.

Сравнение состава поверхности образцов методом РФЭС (Axis Ultra DLD спектрометр, Kratos Analytical, Великобритания) с монохроматическим источником излучения AlK* (h* = 1486.7 эВ, 150 В) показало, что рутений для всех катализаторов не определяется, видимо, он уходит в подповерхностный слой. Хром присутствует в исходном катализаторе 1Ru9CrZr/SiO₂ в двух окислительных состояниях Cr⁶⁺ и Cr³⁺, (39:61 ат. %). Обработка плазмой аргона приводит к существенному восстановлению хрома (соотношение уменьшается до 8:92 ат. %), что близко к результату восстановления в атмосфере водорода (0:100 ат. %).

Рутений обнаруживается на поверхности методом ИКДО-спектроскопии с адсорбцией СО (спектрометр EQUINOX 55/S, Bruker, Германия). В исходном образце преобладает линейная адсорбция СО на мелко диспергированном рутении, но есть значительный вклад мостиковой адсорбции на более крупных частицах, а также вклад СО, адсорбированного на Zr⁴⁺. Плазменная обработка в аргоне приводит к существенному снижению вклада мостиковой адсорбции на рутении, т.е. к диспергированию более крупных частиц рутения, и к исчезновению вклада адсорбции СО на Zr⁴⁺.

По данным ТПВ-H₂ (анализатор УСГА, Унисит, Россия) при скорости нагрева 10 °С/мин, обработка плазмой рутений-хромового катализатора приводит к снижению температуры восстановления оксидов хрома, но к повышению таковой для рутения.

На рис. 1 приведены результаты каталитических испытаний приготовленных катализаторов в виде зависимости конверсии пропана и селективности по пропилену от времени в потоке для температур 500 и 550 °С. Для сравнения даны результаты для катализатора без рутения, приготовленного одnoreакторным синтезом без использования оксида кремния из рисовой шелухи. Видно, что при небольшой температуре модифицированный рутением катализатор обеспечивает повышенную конверсию при несколько сниженной селективности по сравнению с катализаторами без рутения,

и он схож с катализатором 9CrZrSiO_x OP. Обработка аргоново-водородной плазмой приводит к повышению конверсии пропана и снижению селективности по пропилену.

При повышении температуры до 550°C наиболее активным стал катализатор 9CrZr/SiO_2 без рутения, приготовленный на SiO_2 из рисовой шелухи. Он работает лучше образца высокоэффективного образца 9CrZrSiO_x OP, описанного ранее [6]. Конверсия пропана и селективность по пропилену на 9CrZr/SiO_2 выше, чем на содержащих Ru системах. Плазменная обработка $1\text{Ru}9\text{CrZr/SiO}_2$ несколько повышает конверсию пропана, а при использовании плазмы Ar- H_2 также растет селективность по пропилену по сравнению с необработанной плазмой аналогом.

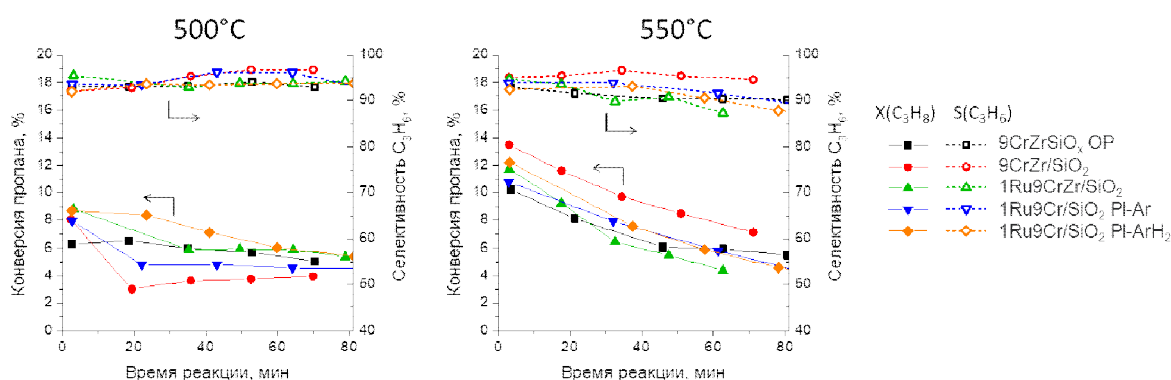


Рис. 1. Конверсия пропана и селективность по C_3H_6 при 500 и 550°C

Таким образом, в работе показано, что рисовая шелуха может служить эффективным источником силикагеля для получения носителя катализаторов неокислительного дегидрирования пропана в пропилен, по-видимому, за счет присутствия зольных примесей, обладающих промотирующим действием, и особой структурной организации. Добавление рутения к оксидно-хромовым катализаторам не приводит к улучшению конверсии пропана и селективности по пропилену. Плазменная обработка рутений-хромовых катализаторов приводит к повышению дисперсности рутения и обеспечивает улучшение эффективности Ru-содержащих систем при малых температурах катализа.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 22-23-00445) и Программы развития Московского университета.

Литература

- [1] Chen S. et al. // Chemical Society Reviews. 2021. V. 50. № 5. P. 3315–3354.
- [2] Sattler J.J.H.B. et al. // Chemical Reviews. 2014. V. 114. № 20. P. 10613–10653.
- [3] Botavina M. et al. // Catalysis Science & Technology. 2017. V. 7. № 8. P. 1690–1700.
- [4] Otroshchenko T. et al. // Journal of Catalysis. 2017. V. 348. P. 282–290.
- [5] Arkhipova E. A. et al. // Journal of Energy Storage. 2022. V. 55, № 105699.
- [6] Golubina E.V. et al. //Molecules. 2022. V. 27. № 18. № 6095.

ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЕ ДИКЛОФЕНАКА В ВОДЕ НА Pd/Al₂O₃, МОДИФИЦИРОВАННОМ ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА: ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МОДИФИКАТОРА

Локтева Е.С., Шишова В.В., Песоцкий М.Д., Голубина Е.В., Маслаков К.И

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет.

Загрязнение водных ресурсов токсикантами в микроколичествах (микроэтоксиканты) становится все более актуальной проблемой. Особенно опасно загрязнение воды хлорированными органическими микроэтоксикантами, поскольку они являются ксенобиотиками, с трудом поддаются биоразложению и устойчивы к обычным методам водоочистки (активные илы) [1].

Среди микроэтоксикантов довольно много фармацевтических препаратов, проявляющих высокую физиологическую активность. Так, распространенное нестероидное противовоспалительное средство – диклофенак – находят в природных водах в заметных количествах [2]. Диклофенак содержит два атома хлора и отличается особой устойчивостью к биоразложению.

Каталитическое гидродехлорирование (ГДХ) представляет собой перспективный способ очистки сточных вод от диклофенака, поскольку продукты его превращения значительно менее токсичны [3]. Наиболее активны и стабильны в ГДХ палладийсодержащие катализаторы, причем показано, что модифицирование носителя оксидами железа улучшает способность палладиевых катализаторов к восстановлению в мягких условиях и способствует высокой активности в ГДХ [4].

В настоящей работе изучали влияние содержания оксидов железа (0.5 или 10 масс. % в пересчете на Fe) в катализаторах Pd-FeO_x/Al₂O₃, содержащих 1 % Pd, на способность палладия к восстановлению (методы термoprogramмированного восстановления водородом и РФЭС) и эффективность катализаторов в ГДХ диклофенака.

Катализаторы готовили методом влажной пропитки гамма-оксида алюминия (Engelgard, 185 м²/г) раствором нитратов палладия и железа с последующим прокаливанием при 400 °С. Восстановление перед каталитическими испытаниями проводили в течение 2 ч водородом в жестких (320 °С) или мягких условиях (30 °С, в воде). Мягкое восстановление осуществляли в том же реакторе, в котором проводили реакцию ГДХ, жесткое – в отдельном реакторе.

ГДХ проводили в реакторе периодического действия или в проточном реакторе при 30 °С и нейтральном рН. Скорость подачи H_2 составляла 0.6 л/ч, исходная концентрация диклофенака и навеска катализатора 150 и 75 мг/л, 0.05 и 0.1 г в периодической и проточной системах, соответственно. Продукты анализировали методом ВЭЖХ на хроматографе Agilent 1100 (Agilent Technologies Inc., США) с использованием УФ-детектора при длине волны 278 нм и колонки Zorbax SB-C18 (Agilent Technologies Inc., США) при 35 °С. Подвижная фаза включала ацетонитрил и раствор муравьиной кислоты в дистиллированной воде (0.1 моль/л) в соотношении 1:1 по объему.

Конечным продуктом реакции превращения ДКФ был 2-анилинофенилацетат (АФА), также наблюдали образование небольших количеств продукта парциального ГДХ 2-(2-хлоранилино)-фенилацетата (ХАФА) (не более 15 % в начале эксперимента в периодической системе, и менее 10 % в проточной).

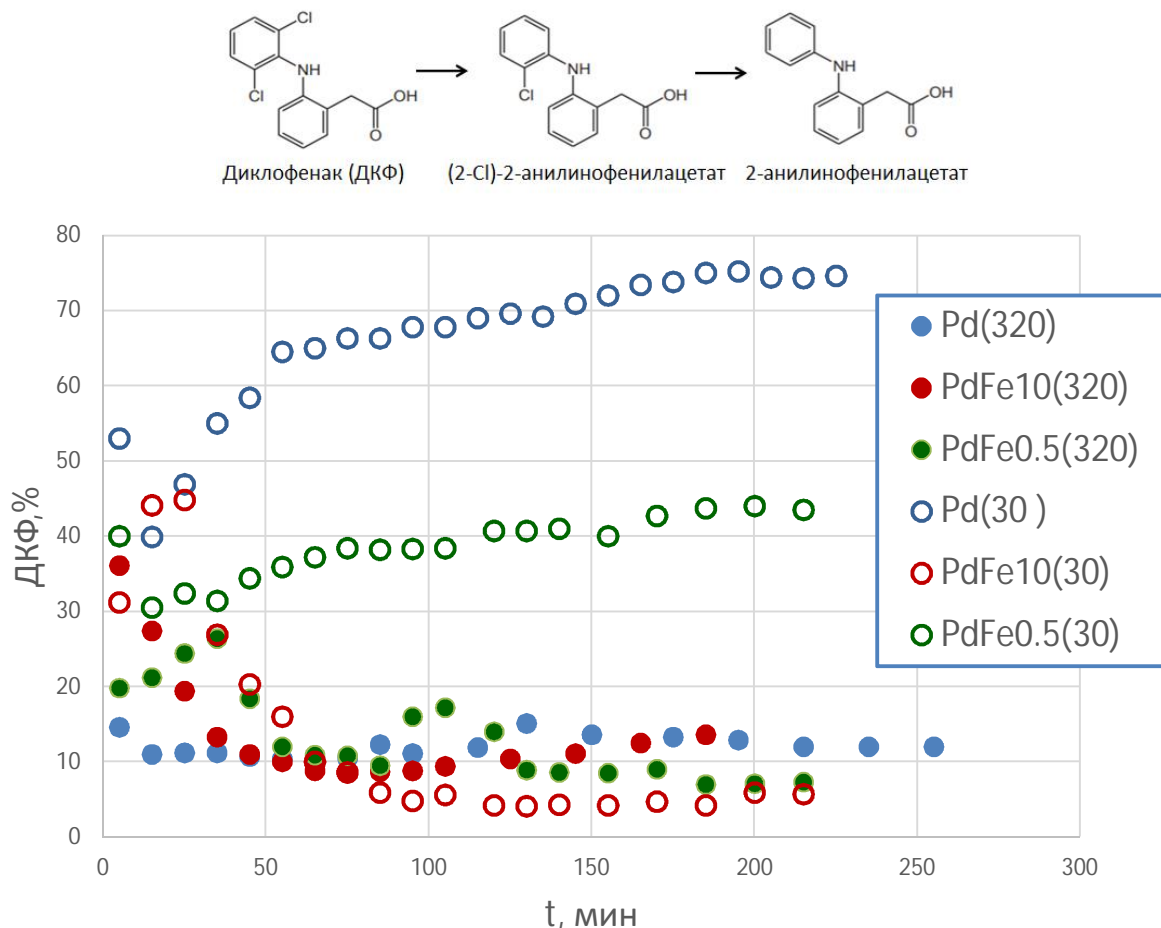


Рис. 1. ГДХ диклофенака в проточной системе на $\text{PdFeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (катализаторы с 0.5 масс.% Fe обозначены PdFe0.5, с 10 масс.% – PdFe10, монометаллический – Pd, в скобках приведена температура восстановления катализаторов перед опытом)

Из рис. 1 видно, что в проточной системе эффективность катализаторов зависит от содержания железа и условий восстановления. Восстановление в жестких условиях энергозатратно и дает пирофорные катализаторы, но обеспечивает высокую активность всех трех катализаторов, однако катализатор PdFe0.5 выгодно отличается повышенной стабильностью. Восстановление при 30 °С не слишком эффективно для монометаллического катализатора Pd/Al₂O₃ (Pd(30)) (малая конверсия ДКФ и быстрая дезактивация). Добавление оксидов железа и повышение их содержания приводит к сильному улучшению эффективности PdFe катализаторов. В результате эволюции катализатора в реакционной среде к середине опыта конверсия ДКФ на PdFe10(30) становится выше, чем на катализаторах, восстановленных при 320 °С.

Методами РФА и ПЭМ показано, что палладий и железо во всех катализаторах имеет высокую дисперсность. Наблюдаемые небольшие различия не могут объяснить существенную разницу в каталитических свойствах. Методом РФЭС выявлено существенное декорирование палладия носителем (Al₂O₃) и оксидами железа в катализаторе PdFe0.5.

Методами температурно-программированного восстановления водородом и РФЭС выявлены существенные различия в способности палладия к восстановлению в составе катализаторов с разным содержанием оксидов железа, а также разный состав последних. После восстановления обоими способами катализаторы PdFe0.5 содержали Fe₃O₄ и FeO, катализаторы PdFe10–Fe₃O₄ и Fe₂O₃. Соотношение Pd⁰/Pd²⁺ (ат. %) на поверхности PdFe0.5(30) составило 20:80, PdFe0.5(320) 88:12, PdFe10(30) 48:52, и PdFe10(320) 100:0. Эти результаты показывают, что даже в мягких условиях, в зависимости от состава катализаторов, возможно существенное восстановление оксида палладия, а следовательно, палладий может восстанавливаться в реакционной среде. Высокая активность катализаторов после жесткого окисления объясняется высоким содержанием восстановленного палладия, а катализатора PdFe10(30) – повышенной способностью к восстановлению в условиях реакции. Такую способность обеспечивает присутствие оксидов железа в катализаторе.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания РФ 122040600057-3 и Программы развития Московского университета.

Литература

- [1] Zhao J., Wang Q., Fu Y., Peng B., Zhou G. // Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 2018. V. 25. P. 22998–23008.
- [2] Gros M., Petrović M., Barceló D. Environ. // Toxicol. Chem. 2007. V. 26. P. 1553–1562.
- [3] Casas J.A. // Chemosphere. 2018. V. 213. P. 141–148.
- [4] Lokteva E.S., Shishova V.V., Maslakov K.I., Golubina E.V., Kharlanov A.N., Rodin, I. A. // Applied Surface Science. 2023. V. 613. P. 156022.

СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ ЛАНТАНА И ПРАЗЕОДИМА СО СТРУКТУРОЙ АПАТИТА

**Лопатин М.Ю.¹, Фёдорова А.А.¹, Морозов И.В.¹, Фёдорова Ю.Е.²,
Смаль Е.А.², Маслаков К.И.¹, Верченко В.Ю.¹, Петухов Д.И.¹,
Шаталова Т.Б.¹, Рогов В.А.², Еремеев Н.Ф.², Садовская Е.М.²,
Садыков В.А.²**

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Россия, г. Москва. E-mail: maksim.lopatin@chemistry.msu.ru.

²Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, Россия, г. Новосибирск.

Паровая конверсия этанола является основой будущей водородной энергетики, поэтому поиск и получение катализаторов данной реакции представляет собой актуальную задачу. Одними из перспективных катализаторов данного процесса являются силикаты РЗЭ со структурой апатита. Целью нашей работы был синтез и исследование силикатов лантана и празеодима со структурой апатита с нанесённым на их поверхность NiO.

Синтез проводили модифицированным золь-гель методом с использованием темплата. К предварительно частично гидролизованному в среде 0,1 М HNO₃ тетраэтоксисилану был добавлен водный раствор темплата и нитрата лантана(III) или празеодима(III) (m(H₂O):m(SiO₂) = 10). В качестве темплата были использованы β-циклодекстрин (β-CD) и мочевины (U), количество которых было рассчитано по формуле $\omega = \frac{m_{\beta-CD} + m_U}{m_{\beta-CD} + m_U + m_{SiO_2}} \cdot 100\% = 60\%$, где m(β-CD):m(U)=3:1, а также в ряде случаев использовали добавку неионогенного ПАВ Brij 58. На высушенные и отожжённые при 600 °С образцы пропиткой по влагеёмкости был нанесён нитрат никеля(II), после чего они вновь были отожжены при 600 °С. В работе изучалось влияние неионогенного ПАВ, добавленного при синтезе, а также замены лантана на празеодим на свойства полученных катализаторов. Образцы были исследованы методами термического анализа, РФА, РСМА, низкотемпературной сорбции N₂, температурно-программированного восстановления водородом и изотопного обмена кислорода, а также была изучена их каталитическая активность в реакции паровой конверсии этанола.

Были получены образцы состава NiO/Ln_{0.33}Si₆O₂₆ (ω(NiO) = 6.3 вес. %, Ln = La, Pr), которые обозначены шифрами вида X-Y, где X отражает металл, входящий в структуру апатита (La или Pr), Y – концентрацию Brij 58 (в мМ) в исходном растворе. В работе было получено и исследовано четыре образца: P-B0, P-B10, L-B0, L-B10.

По результатам термического анализа, проведённого после сушки образцов, было установлено, что образцы силикатов одного и того же элемента имели сходный характер разложения: при 60–200 °С наблюдалось выделение воды, при 180–400 °С разлагались органические вещества и начиналось разложение нитратов лантана и празеодима, при 420–460 °С шло основное разложение нитратов металлов.

По результатам РФА показано, что после отжига при 600 °С образцы были рентгеноаморфными. При увеличении температуры прокаливании до 800 °С наблюдалось появление кристаллической структуры; степень кристалличности увеличивалась при увеличении температуры отжига до 1000 °С. На рентгенограммах всех образцов наблюдались рефлексы фаз NiO, $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ для образцов L-B0 и L-B10 и $\text{Pr}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ для образцов P-B0 и P-B10 (рис. 1).

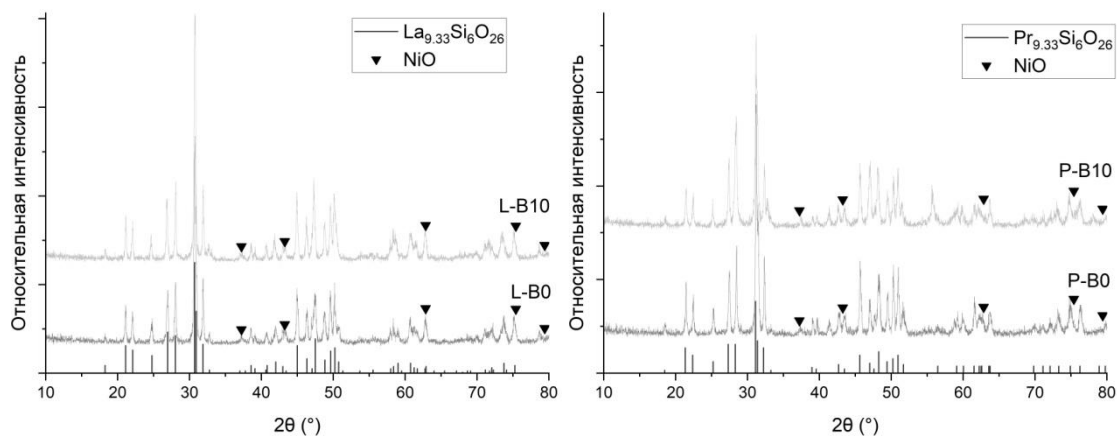


Рис. 1. Рентгенограммы полученных образцов после отжига при температуре 1000 °С. На рентгенограммы наложены линии карточек фаз $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ (49-443), $\text{Pr}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ (23-1389), NiO (47-1049) из порошковой базы данных (PCPDFWIN, Version 2.2, June 2001, JCPDS-ICDD)

По результатам рентгеноспектрального микроанализа образцов после отжига при 600 °С было установлено, что во всех образцах распределение элементов по поверхности однородное. Для образцов P-B10, L-B0 и L-B10 экспериментально определённое количество лантана, празеодима и никеля превышает теоретическое. Ближе всего экспериментальные атомные соотношения празеодима и кремния и никеля и кремния к теоретическим наблюдаются для образца P-B0.

Метод температурно-программированного восстановления водородом (H_2 -ТПВ) для образцов L-B10, P-B0 и P-B10 показал, что в случае образцов P-B0 и P-B10 в интервале температур 100–900 °С наблюдались три перекрывающиеся пика. Количество поглощённого в ходе восстановления водорода составляло 1,15–1,17 ммоль/г. Для образца L-B10 наблюдался ещё один пик ТПВ с максимумом при 580 °С. Интересно отметить, что количество поглощённого в ходе восстановления образца L-B10 водорода было

выше и составляло 1,69 ммоль/г. С помощью исследования методом РФЭС исходных и восстановленных в каталитической ячейке спектрометра образцов было отмечено наличие нескольких форм Ni^{2+} , в том числе NiO, который восстанавливается в токе водорода до металлического Ni.

Метод температурно-программированного изотопного обмена с использованием $C^{18}O_2$ показал, что образец L-B0 обладал наивысшей объёмной подвижностью кислорода: для него доля замещенного до 600 °С кислорода составила 62 %, а для образцов L-B10, P-B0 и P-B10 – 43–47 %. В области низких температур обмен протекал быстро с участием оксидных фрагментов с катионами никеля, в области средних температур – на сложных оксидах, содержащих катионы никеля, в области высоких температур – с кислородом в силикате лантана/празеодима со структурой апатита. Проведена оценка коэффициентов диффузии и их сравнение для разных образцов.

Образцы L-B10, P-B0 и P-B10 были испытаны в реакции паровой конверсии этанола при составе смеси 2 об. % EtOH + 8 об. % H_2O в He и времени контакта 10 мс. Как было показано, оптимальными условиями для стабильной работы катализатора являлись его восстановление и проведение реакции при 600 °С. При более низких температурах происходило снижение активности вследствие зауглероживания, а при более высоких – спекание образцов. Образцы работали стабильно с конверсией EtOH от 84 % до 100 % и выходом водорода от 40 % до 70 %. Протекание реакции паровой конверсии CO оказывало влияние на общий выход водорода и соотношение H_2/CO (7 ÷ 4,3). В качестве побочного продукта наблюдалось образование ~0.1% CH_4 . Показано, что все изученные образцы способны работать стабильно в течение 5 часов, при этом наибольший выход водорода наблюдался для образца L-B10 (~ 65 %).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 22-72-10034. Термический анализ проведён на оборудовании, приобретенном по Программе развития МГУ. Исследования температурно-программированного изотопного обмена с использованием $C^{18}O_2$ были проведены в рамках бюджетного проекта ААА-А21-121011390007-7 Института катализа имени Г.К. Борескова СО РАН.

СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ ЛАНТАНА СО СТРУКТУРОЙ АПАТИТА

**Лопатин М.Ю., Ан Г.С., Машкин М.Ю., Петухов Д.И., Шаталова Т.Б.,
Морозов И.В. Кустов А.Л., Фёдорова А.А.**

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Россия, Москва, maksim.lopatin@chemistry.msu.ru.

Летучие органические соединения, в частности толуол, который часто применяется в качестве органического растворителя, являются сильными загрязнителями атмосферы. Для очистки атмосферы от летучих органических веществ используют процесс их полного окисления, который невозможно осуществить без использования катализаторов. Одними из возможных катализаторов данного процесса являются силикаты лантана со структурой апатита, поскольку они являются материалами с высокой кислородной проводимостью. Целью нашей работы был синтез и исследование недопированных и допированных железом силикатов лантана со структурой апатита с нанесёнными на их поверхность оксидами никеля и меди.

Синтез проводили золь-гель методом с использованием темплата. К частично гидролизованному в среде 0,1 М HNO₃ тетраэтоксисилану был добавлен водный раствор темплата и нитратов лантана(III) и железа(III) в случае допированных железом образцов ($m(\text{H}_2\text{O}):m(\text{SiO}_2) = 10$). В качестве темплата были использованы β -циклодекстрин (β -CD) и мочеви́на (U), количество которых было рассчитано по формуле $\omega = \frac{m_{\beta\text{-CD}} + m_U}{m_{\beta\text{-CD}} + m_U + m_{\text{SiO}_2}}$.

100 % = 60 %, где $m(\beta\text{-CD}):m(\text{U}) = 3:1$. На высушенные и отожжённые при 600 °С образцы пропиткой по влагеёмкости был нанесён нитрат никеля(II) или нитрат меди(II) ($\omega(\text{M}) = 5$ вес. %, где $\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}$), после чего они были отожжены при 400 °С, а также часть каждого образца была прокалена при 800 °С и 1000 °С. В работе изучалось влияние состава носителя, а также нанесённого оксида на свойства полученных катализаторов. Образцы были исследованы методами термического анализа, РФА, низкотемпературной сорбции N₂, а также была изучена их каталитическая активность в реакции полного окисления толуола.

Были получены образцы состава MO/La_{9,33}Si₆O₂₆ и MO/La_{9,33}Si₅FeO_{25,5}, которые обозначены шифрами вида X/Y, где X отражает металл, входящий в структуру оксида (Ni или Cu), Y – состав носителя (LS – La_{9,33}Si₆O₂₆, LF – La_{9,33}Si₅FeO_{25,5}). В работе было получено и исследовано четыре образца: Ni/LS, Cu/LS, Ni/LF, Cu/LF.

По результатам термического анализа с масс-спектральным анализом газообразных продуктов разложения, проведённого после сушки прекурсоров носителей образцов, было установлено, что прекурсоры носителей образцов имели сходный характер разложения: при 60–200 °С наблюдалось выделение воды, при 180–400 °С разлагались органические вещества и начиналось разложение нитратов лантана и железа, при 450–520 °С шло основное разложение нитратов металлов.

По результатам РФА показано, что на рентгенограммах образцов после отжига при 400 °С видны только рефлексы фаз оксидов нанесённых металлов. При увеличении температуры прокаливания до 800 °С наблюдалось появление рефлексов фаз носителей, степень кристалличности которых увеличивалась при увеличении температуры отжига до 1000 °С. На рентгенограммах всех образцов в основном наблюдались рефлексы фаз $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, NiO для образцов Ni/LS и Ni/LF и CuO для образцов Cu/LS и Cu/LF. На рентгенограммах образцов после отжига при 1000 °С также наблюдались рефлексы примесных фаз: $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ для образцов Ni/LS и Cu/LS и LaFeO_3 для образцов Ni/LF и Cu/LF.

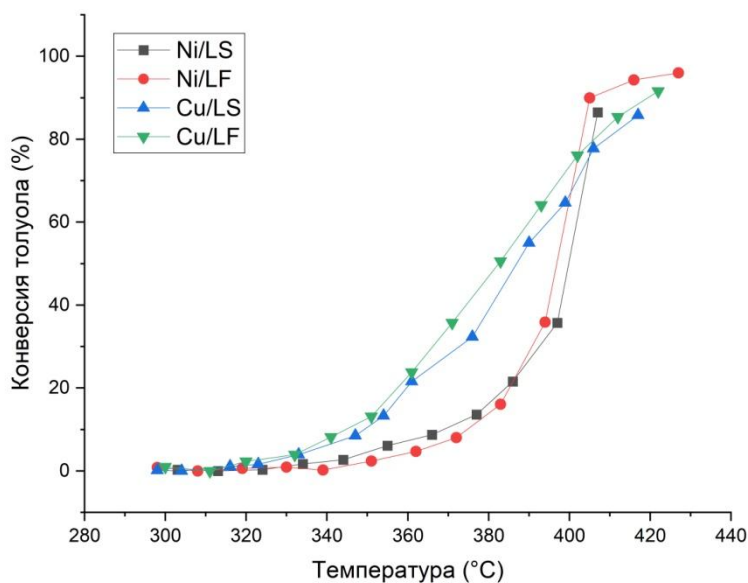


Рис. 1. Результаты каталитических исследований образцов в реакции полного окисления толуола

Каталитические испытания в реакции полного окисления толуола проводили в диапазоне температур 250–400 °С. Подачу летучего органического соединения осуществляли путем барботирования воздуха через слой жидкости толуола при температуре $-2 - -3$ °С. Концентрация толуола во входящем воздухе составила порядка 3000 ppm. Конверсию толуола рассчитывали по следующей формуле: $X_{toluene} = \frac{F_{toluene}^{in} - F_{toluene}^{out}}{F_{toluene}^{in}}$, где $F_{toluene}^{in}$ – концентрация толуола на входе в реактор, а $F_{toluene}^{out}$ – концентрация то-

луола на выходе из реактора. По результатам каталитических исследований (рис. 1) было установлено, что наиболее активным образцом при температуре 400 °С являлся образец Ni/LF. Для этого образца конверсия толуола при данной температуре составляет 90 %. Также стоит отметить образец Cu/LF, поскольку для него наблюдается наибольшее снижение температуры начала реакции, что говорит о его эффективности.

ВЛИЯНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ПРОЦЕССЫ КРЕКИНГА ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТОВ БЫСТРОГО ПИРОЛИЗА ОТХОДОВ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ

Луговой Ю.В., Чалов К.В., Степачева А.А., Косивцов Ю.Ю., Сульман М.Г.

ФГБОУ ВО Тверской государственных технических университет, Российская Федерация, г. Тверь. E-mail: pn-just@yandex.ru.

Ограниченность запасов ископаемых топлив способствует развитию технологий, направленных на получение энергии из возобновляемого сырья – с/х отходов растительного происхождения [1].

Количество отходов растениеводства в РФ, которое можно без ущерба для с/х нужд использовать в энергетических целях превышает 50 млн. т.у.т/год. В условиях санкционной политики стран Запада, в РФ ожидается рост объемов с/х производства, что также неминуемо приведет к росту объемов отходов растительного происхождения, делая проблему переработки отходов растениеводства еще более актуальной.

Как показывает мировой опыт, с/х отходы растительного происхождения могут быть использованы для генерации тепловой и электрической энергии, что подтверждается большим числом промышленных установок в таких странах мира как Дания, Швеция, Испания, Германия, Польша, Канада, США, Китай и др. [2]. Таким образом, разработка фундаментальных основ эффективного метода переработки, позволяющего использовать биомассу в энергетических целях, является актуальной задачей современности.

Наиболее эффективным и легко промышленно осуществимым методом переработки таких отходов является метод быстрого пиролиза [3]. Газообразные и жидкие продукты быстрого пиролиза потенциально могут быть использованы как энергоносители для выработки тепловой и электрической энергии или сырья для химических производств, а образующийся углеродсодержащий остаток – в качестве сорбентов и углеродных наполни-

телей. Как правило, увеличение эффективности процесса быстрого пиролиза, а также качества получаемых конечных продуктов в основном решается посредством использования катализа [3].

В настоящее время, одним из перспективных методов переработки и улучшения качества жидких фракции пиролиза получаемых при термической переработке биомассы является метод каталитического газового крекинга [4]. Метод основан на взаимодействии гетерогенного катализатора и летучих продуктов термической переработки при высоких температурах и атмосферном давлении.

В данной статье представлены результаты исследования быстрого пиролиза костры льна со стадией каталитического газового крекинга летучих продуктов на алюмосиликатных катализаторах. Использование синтетических цеолитов, обладающих высокой активностью в процессах каталитического крекинга, в процессе быстрого пиролиза имеют такие недостатки как высокая стоимость, подверженность разрушению при воздействии водяных паров и высокие скорости коксообразования на поверхности, что требует поиска более доступных альтернативных каталитических систем. Такими системами, по мнению авторов, потенциально являются алюмосиликатные материалы природного происхождения, обладающие активностью в процессах крекинга и деоксигенирования летучих продуктов пиролиза растительной биомассы с дальнейшей возможностью модификации состава, строения и их свойств.

Исследование влияния глины на состав и свойства газообразных и жидких продуктов быстрого пиролиза костры льна было выполнено в диапазоне температур 350–750 °С на лабораторной установке при температуре реактора быстрого пиролиза 700 °С и времени удерживания сырья в нагретой зоне 4,4 с.

Влияние выбранных образцов глины на состав газообразных продуктов пиролиза костры льна возрастало в диапазоне 350–700 °С, однако увеличение температуры свыше 700 °С существенно не меняло состав газообразных продуктов быстрого пиролиза. Применение выбранных образцов глины в качестве катализаторов также приводило к снижению выхода жидких продуктов пиролиза и увеличению выходов газа и твердого углеродного остатка по сравнению с некаталитическим процессом, проводимым в аналогичных условиях. Образцы глины и HZSM-5 приводили к изменению теплоты сгорания получаемых газообразных продуктов, что связано с изменением состава газообразных продуктов в их присутствии (см. рисунок).

Отличительной особенностью катализатора HZSM-5 в условиях лабораторного эксперимента является больший выход газообразных продуктов и твердого углеродсодержащего остатка, что, вероятнее всего, связано с более высокой кислотностью последнего. Выбранные образцы глины также оказывали влияние на объем и теплотворную способность газообразных продуктов пиролиза (см. таблицу). Согласно представленным в таблице

данным, использование выбранных типов катализаторов, помимо влияния на конверсию, также приводило к увеличению объема образующихся газообразных продуктов пиролиза.

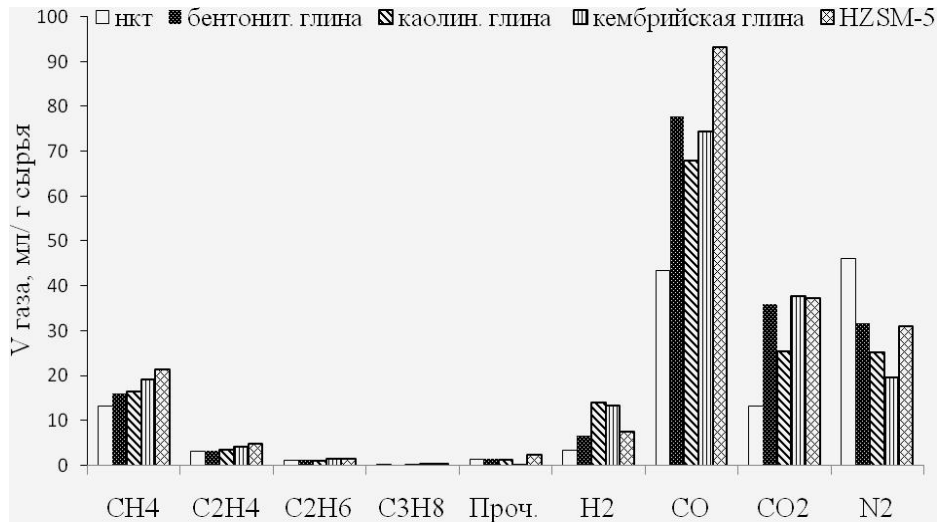


Рисунок – Зависимость объемов газообразных продуктов пиролиза от вида катализатора (температура печи пиролиза – 700 °С, τ – 4,4с, масса костры льна – 10 г, температура печи крекинга – 700 °С)

В присутствии бентонитовой и каолиновой глин наблюдалось снижение, а в присутствии кембрийской глины и HZSM-5 – увеличение низшей объемной теплоты сгорания газообразных продуктов.

Таблица. Характеристики газообразных продуктов пиролиза в зависимости от наличия и типа катализатора

Параметр	нкт 700 °С	бентонит. глина	каолин. глина	кембрийская глина	HZSM-5
V, л	1,25	1,67	1,71	1,54	1,69
M ср, г/моль	28,78	29,53	27,87	28,23	29,74
Q кДж/л	12,02	10,66	11,07	12,34	12,43

Следует также отметить, что суммарная теплота сгорания пиролизного газа, рассчитанная на единицу массы перерабатываемого сырья, возрастала во всех представленных случаях применения катализаторов, что связано с процессами разрушения более высококипящих компонентов летучих продуктов пиролиза.

По влиянию на увеличение суммарной теплоты сгорания газообразных продуктов, исследуемые алюмосиликатные катализаторы можно расположить в ряд по возрастанию активности: бентонитовая глина ® каолиновая глина ≈ кембрийская глина ® HZSM-5.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (20-69-47084).

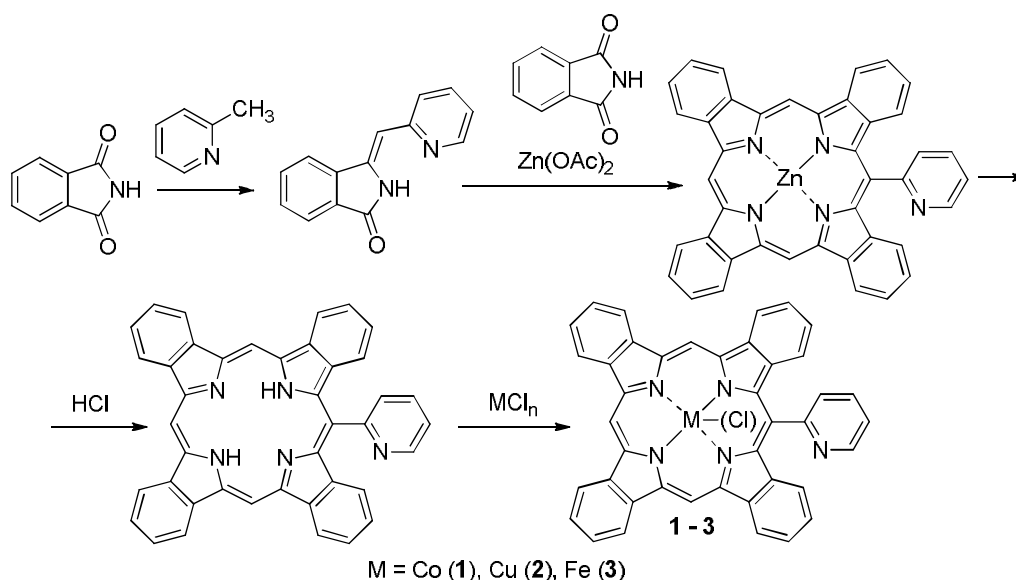
Литература

- [1] Renewable Energy Market Update 2022. Outlook for 2022 and 2023. Typeset in France by IEA – May 2022, p. 1.
- [2] Никитин А.В. Агропромышленный комплекс России как стратегический источник ресурсов для биотопливной энергетики, Электронный научно-практический журнал «Молодежный научный вестник», апрель, 2017, с. 2.
- [3] Dickerson Th., Soria J. Catalytic Fast Pyrolysis: A Review, *Energies* 2013, 6, 514–538.
- [4] Butler E., Devlin G., Meier D., McDonnell K. A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading. *Ren. Sustain. Energy Reviews* 15 (2011) 4171–4186.

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА, МЕДИ И ЖЕЛЕЗА С 5-(2-ПИРИДИЛ)ТЕТРАБЕНЗОПОРФИРИНОМ

Майорова Е.И., Румянцева Т.А., Галанин Н.Е.

Комплексы порфиринов с переходными металлами (Co, Cu, Fe, Mn) часто проявляют каталитические свойства в реакциях электровосстановления кислорода. В этой связи, в настоящей работе осуществлен синтез комплексов кобальта (1), меди (2) и железа (3) с 5-(2-пиридил)тетрабензопорфирином. Синтез осуществляли по следующей схеме:



Исследования электрохимических и электрокаталитических свойств проводили методом циклической вольтамперометрии в интервале потенциалов 0.5 ÷ –1.5 В. Измерения проводили в растворе гидроксида калия в атмосфере аргона и при насыщении электролита кислородом. Установлено, что все исследованные соединения обладают каталитической активно-

стью в реакции электровосстановления кислорода, причем наибольшую активность проявляют комплексы кобальта (1) и меди (2), несколько ниже – активность комплекса железа (3).

Исследования проведены с использованием ресурсов ЦКП ИГХТУ (соглашение № 075-15-2021-671). Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010).

ОБОБЩЕННЫЙ ФАКТОР НЕИДЕАЛЬНОСТИ В КЛАССИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЯХ ДЛЯ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ И КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Макаревич Н.А.

*Учреждение образования «Военная академия Республики Беларусь». г. Минск.
Беларусь.*

*Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова.
г. Архангельск. Россия. E-mail: nikma@tut.by*

Исторически, решение проблемы соотношения *идеального* и *реального* объектов состояло в учете отклонений реальных систем от идеальности посредством так называемых факторов (коэффициентов), вводимых в классические модели (уравнения) физики, химии. Так, в физической и коллоидной химии для учета межчастичного взаимодействия в газовых и жидких средах были введены понятия «активность» $a = \mathcal{G}$, «летучесть» $f = \mathcal{G}^*p$ с коэффициентами активности \mathcal{G} фугитивности \mathcal{G}^* и альтернативный им осмотический коэффициент $f_i = \ln a_i / \ln N_i$ (здесь N_i - концентрация частиц в системе), для реальных газов - коэффициент сжимаемости $Z = pV_m / RT$, где V_m - молярный объем. Для растворов электролитов - изотонический коэффициент Вант-Гоффа $i = 1 + a_i(n - 1)$, где a_i – степень диссоциации, n - число ионизированных частиц, на которое распадается молекула электролита [1,2]. В развитие указанной проблемы автор [1,2] предложил обобщенный фактор неидеальности систем (GNF – The generalized factor of non-ideality of systems), сокращенно g

$$g = 1 + \langle -\beta_{ord} + \alpha_{nord} \rangle \quad \text{или} \quad g = 1 - \beta + \alpha(v - 1), \quad (1)$$

где \mathbf{b}_{ord} - мера упорядоченности (доля упорядоченных – связанных между собой элементов) системы, \mathbf{a}_{nord} - мера неупорядоченности (доля разупорядоченных – несвязанных между собой элементов) системы. Либо в строгой форме математического ожидания:

$$g = 1 + \langle -p_i(\beta) + p_i(\alpha) \rangle, \quad (2)$$

где $p_i(\beta)$ и $p_i(\alpha)$ – статистическая (физическая) вероятность противоположных процессов. Численное значение g изменяется в интервале $0 \leq g \leq 2$

и будет зависеть от того, какой из конкурентных процессов превалирует; при $g = 1$ поведение элементов системы будет таким же, что и идеальной, прототипом которой она служит.

Процедура замены, физический смысл и алгоритм введения g в классические уравнения с расчетами g и его характеристиками для реальных газовых и конденсированных достаточно проста.

Алгоритм действий следующий: выбирают классическое уравнение, с помощью которого возможно приближенное описание исследуемой системы, например раствора (уравнения Генри, Рауля, Вант-Гоффа, ...) или адсорбционной системы (уравнение Генри, Ленгмюра, Гиббса ...); получают экспериментальную зависимость исследуемой функции $F^* = f(x)$; выстраивают по выбранному классическому уравнению (не модифицированному) теоретическую зависимость $F = f(x)$; для каждого текущего значения x находят отношения F^*/F , с помощью которого вычисляют значения g (расчет g ведут, используя редакторы Excel, Matlab, Mathcad, ...). Эти значения могут быть постоянными, но, как правило, g является функцией от выбранной переменной. При полной компенсации противоположно действующих факторов (+) и (-) в системе $g(x) = 1$ реализуется идеализированный случай, при частичной - $g < 1$, $g > 1$ процесс лимитирован либо (-), либо (+). *Сравнивая экспериментальные и теоретические величины F и F^* или экспериментальную и теоретическую зависимости характеристической функции исследуемой системы при некоторых ограничениях, мы получим значение g в виде константы или в виде функции от выбранной переменной. По величине g или по ее функции мы можем судить о тенденции процесса, а по величинам b и a о его природе. Важно, что по экспериментально найденному g можно выполнять расчеты не только b_{ord} и a_{nonord} но и параметров, которые их определяют.*

Классический пример использования уравнения состояния идеального газа с поправочным множителем g (здесь фактор сжимаемости Z - частный случай g)

$$PV_m = gRT, \quad (3)$$

$$g = \frac{PV_m}{RT} \quad (3a)$$

допустим для воздуха. Воспользуемся литературными экспериментальными данными [3], принимая молярный объем V_M сухого воздуха при нормальных условиях $T_0 = 298$ К, $p_0 = 1$ бар = 10^5 Па равным 29,9 см³/моль, проведем расчеты зависимости $g = f(p)$ с учетом $V_M = V_{M_0} T p_0 / T_0 p$. На рис. 1 показана расчетная зависимость $g = f(p)$, которая с высокой достоверностью $R^2 = 0,925$ аппроксимируется полиномом третьей степени: $g(p) = -2 \times 10^{-8} p^3 + 2 \times 10^{-5} p^2 - 0,0047 p + 1,0053$. При значении $g = 1$ молекулы воздуха находятся в идеальном состоянии, $g < 1$ – за счет сжатия преимущественно в ассоциированном состоянии и $g > 1$ – за счет

отталкивания преимущественно в диссоциированном виде. В отсутствии диссоциации ($a=0$) принимает вид $g = 1 - b$, и тогда степень ассоциации b рассчитывается из $b=1-g$ по формуле $b(p)=2 \times 10^{-8} p^3 - 2 \times 10^{-5} p^2 + 0,0047 p - 0,0053$.

В отсутствии ассоциации ($b=0$) принимает вид $g = 1 + a(n-1)$ и тогда степень диссоциации a рассчитывается из $a = (g-1)/(n-1)$ для молекул воздуха $n=2$, поэтому $a=g-1$ и $a(p)=-2 \times 10^{-8} p^3 + 2 \times 10^{-5} p^2 - 0,0047 p - 0,0053$.

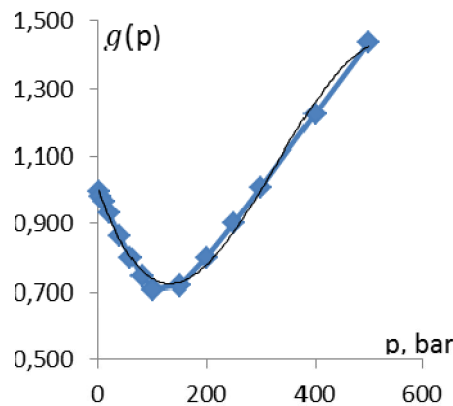


Рис. 1. Функциональная зависимость GNF от давления воздуха в изохорно-изотермическом процессе при $T = 200$ К

Далее по формуле $n = 1/(1-b)$ [2] легко просчитываются среднечисленные значения чисел ассоциации n . При учете парциальных давлений газов, входящих в состав воздуха, получают и парциальные величины b и a .

Отметим, что широко применяемые в исследованиях реальных газов и конденсированных систем термодинамические коэффициенты (факторы) активности g фугитивности g^* , осмотический f , изотонический i и сжимаемости Z являются частными случаями обобщенного термодинамического фактора неидеальности g , который, в отличие от g , f , i , Z , отслеживает, наблюдаемые в любой естественной и искусственной системах конкурентные процессы: порядок и беспорядок. Предлагаемый обобщенный фактор неидеальности GNF является не только «мостиком», связывающим реальную и идеальную системы и учитывающим ее отклонение в поведении от идеальности, но и сам g может служить также эффективным инструментом математического моделирования реальных объектов [4].

Литература

- [1] Макаревич Н.А. // Докл. АН Беларуси. 2016. Т. 60, № 1. С. 94–101.
- [2] Макаревич Н.А. Межфазная граница «газ – жидкость – твердое тело»: монография /; Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. - Архангельск: САФУ, 2018. - 410 с. [3]. Уэйлес С. Фазовы равновесия в химической технологии в 2х частях. М. Мир.1989.
- [4] Makarevich. N.A. Polymer Science, Series A, 2022. p. 128–144.

ФАКТОР НЕИДЕАЛЬНОСТИ СИСТЕМ В ОЦЕНКЕ РЕАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Макаревич Н.А.

Учреждение образования «Военная академия Республики Беларусь». Минск. Беларусь. Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова. Архангельск. Россия. E-mail: nikma@tut.by

Предложен обобщенный фактор неидеальности систем (GNF – The generalized factor of non-ideality of systems), сокращенно g [1]

$$g = 1 + \langle -\beta ord + \alpha nord \rangle, \quad (1)$$

где b_{ord} - мера упорядоченности (доля упорядоченных элементов) системы, a_{nord} - мера неупорядоченности (доля разупорядоченных элементов) системы. В форме математического ожидания:

$$g = 1 + \langle -p_i(\beta) + p_i(\alpha) \rangle, \quad (2)$$

где $p_i(\beta)$ и $p_i(\alpha)$ – статистическая (физическая) вероятность противоположных процессов. Численное значение g изменяется в интервале $0 \leq g \leq 2$ и зависит от того, какой из конкурентных процессов превалирует; при $g = 1$ поведение элементов системы является идеальным.

Фактор GNF можно использовать при оценке шероховатости и пористости реальной поверхности твердых тел: адсорбентов, катализаторов и т.д.

Поверхности твердых тел можно получить различными способами, например, распиливанием, резанием, скручиванием, полировкой или химической обработкой. Все эти методы делают поверхность в разной степени шероховатой. Количественная оценка шероховатости может быть дана с использованием двух параметров: один из них связан с амплитудой отклонений от среднего профиля поверхности, а второй - с увеличением площади из-за шероховатости [2]. На рис. 1 изображен XY – профиль реальной поверхности, а АВ представляет идеальную (молекулярно-гладкую) поверхность твердого тела равного объема. Поверхность АВ расположена так, чтобы «холмы» на XV (выше плоскости АВ) были бы равными по объему «долинам» на XV (ниже плоскости АВ). Отклонения точек поверхности от плоскости АВ могут быть выражены как среднеарифметическое (h_{cp}) или среднеквадратичное ($h_{с.к.о}$), многократно измеренные под микроскопом расстояния h_{max} .

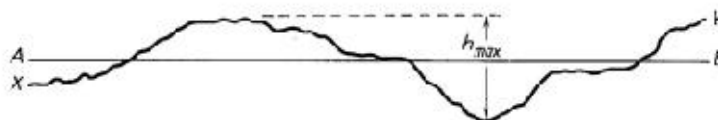


Рис. 1. Схема, выражающая шероховатость твердой поверхности. Линия XY - профиль поверхности, АВ - гипотетическая (идеальная) поверхность, h_{max} - наибольшее расстояние между «холмом» и «долиной» [2]

Для оценки шероховатости вводят так называемый *фактор шероховатости* d , выражаемый отношением площадей, взятых по абсолютной величине, и идеальной s_{ideal} поверхности [2]:

$$\delta = \frac{|S_{real}|}{S_{ideal}} \quad (3)$$

Точность определения d зависит от числа и точности измерений.

Пористость $e = \frac{|V_{bulk}|}{V_{particle}}$ - характеристика материала как совокупная мера размеров и количества пор в твёрдом теле [3], где V_{bulk} - объем пор, $V_{particle}$ - объем гранул, зерен. Величина безразмерная - изменяется от 0 до 1; в % - от 0 до 100 %. Пористость определяется через плотность твердой фазы r по формуле

$$\varepsilon = 1 - \frac{r_{real}}{r_{ideal}} \quad (4)$$

через число частиц n в единице объема (молярная концентрация)

$$\varepsilon = 1 - \frac{n_{real}}{n_{ideal}} \quad (4a)$$

или

$$\varepsilon = 1 - g \quad \text{или} \quad g = 1 - \varepsilon, \quad (4б)$$

где ε - доля объема, занимаемая флюидом; $(1 - \varepsilon)$ - доля объема, занимаемая каркасом пористого тела; r_{real} - реальная (экспериментально измеренная, кажущаяся) плотность; r_{ideal} - истинная (идеальная, в отсутствие пор и дефектов) плотность материала, кг/м³; $n_{real} = \frac{m}{V}$ (m - масса образца с порами, V - объем образца с порами, м³) - число частиц в образце с порами; n_{ideal} - число частиц в образце в отсутствие пор и дефектов (идеальная упаковка частиц).

Обратим внимание на $g = \frac{r_{real}}{r_{ideal}}$ в (4a). Это не что иное, как *фактор неидеальности* материала в реальном пористом теле, выраженный через массу частиц. Аналогично $g = \frac{n_{real}}{n_{ideal}}$ - фактор неидеальности материала в реальном пористом теле, выраженный через число частиц (4a). Шероховатость поверхностей d (при условии учета долей поверхностей, приходящихся на «холмы» и «долины»), связанная с отклонением от идеальности поверхности, будет давать свой вклад в величину пористости e

Пористость, включающая все виды дефектности твердого тела, - фактор неидеальности g твердого тела. Именно неидеальность структуры твердого тела, включая топологическую, важна для адсорбции: чем больше отклонение от идеальности, т. е. больше пористость.

Современные физические методы исследования позволяют с высокой достоверностью определять удельную поверхность $S_{уд}$ адсорбентов и катализаторов, а вместе с ней и фрактальную размерность d_f (реальная система), которая связана с фактором g простым соотношением:

$$g = d_f/D, \quad (5)$$

где D – эвклидова размерность, отвечающая за поведение только идеальных систем. Если $d_f < 2$, то $D=2$, если $d_f > 2$, то выбирается $D = 3$.

Проводя вычисления по (5) можно получить три результата (порядок, идеал, беспорядок):

$$\begin{aligned} \text{ord} \text{ \textcircled{R} } & \text{ \textcircled{R} } 0 < g < 1, \quad \text{при } d_f < D; \\ \text{ideal} \text{ \textcircled{R} } & \text{ \textcircled{R} } g = 1, \quad \text{при } d_f = D; \\ \text{nonord} \text{ \textcircled{R} } & \text{ \textcircled{R} } 1 < g < 2, \quad \text{при } d_f > D. \end{aligned}$$

Уравнение (5) теоретически обосновано автором [4].

Таким образом, о пористости адсорбентов и катализаторов получаем дополнительную информацию, которую можно использовать для мультифрактального анализа адсорбционных систем.

Литература

- [1] Макаревич Н.А. // Докл. АН Беларуси. 2016. Т. 60, № 1. С. 94–101.
- [2] Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. М.: Интеллект, 2010. 504 с.
- [3] Карнаухова А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. 470 с.
- [4] Makarevich. N. A. Polymer Science, Series A, 2022. p. 128–144.

МОДИФИЦИРОВАННОЕ УРАВНЕНИЕ РЕНЬИ ДЛЯ РАСЧЕТА АДсорбЦИОННЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПО ЕДИНСТВЕННОЙ ИЗОТЕРМЕ АДсорбЦИИ

Макаревич Н.А.

Учреждение образования «Военная академия Республики Беларусь». г. Минск. Беларусь.

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова. г. Архангельск. Россия. E-mail: nikma@tut.by.

Ранее автором [1] были выведены уравнения изотерм дифференциальных изостерических теплот адсорбции g_{st} и теплоемкостей C_{st} в различных известных модельных приближениях: Генри, Фрейндлиха, Ленгмюра, Брунауэра–Эметта–Теллера, Арановича и др., по единственной изотерме которых рассматривался алгоритм получения полного набора термодинамических характеристик: DH , DS , DG , DC [2].

Спектр возможностей расчета адсорбционных термодинамических характеристик может быть значительно расширен с момента опубликования

новых работ, например [3], в которых в уравнение информационной энтропии Реньи [4],

$$Rn(p) = \frac{1}{1-q} \ln \sum_i^n p_i^q, \quad (1)$$

с q - моментом меры ϵ -разбиения (покрытия)) введен «обобщенный фактор неидеальности» реальных систем - GNF (The generalized factor of non-ideality of systems), сокращенно g .

Особенностью термостатистики А. Реньи является то, что в соответствии со вторым началом термодинамики соблюдается условие максимальной энтропии. И, что очень важно, при переходе от термостатистики Гиббса наблюдается фазовый переход упорядочения, например, в адсорбционной системе при максимально возможном значении порядка $h = -q$, т.е. когда эволюция системы идет в направлении развития спонтанной самоорганизации, сопровождаемой *ростом термодинамической энтропии*. При этом распределение Реньи, в случае степенного гамильтониана, становится степенным, а энтропия $Rn(p)$, как и в термодинамике Гиббса обладает свойством аддитивности, т.е. экстенсивна: $S(W_1 W_2) = S(W_1) + S(W_2)$. GNF – это относительная термодинамическая характеристика связывает идеальную и реальную модели систем, в которых можно выделить два противоположных по знаку и действию процесса: порядок (-) ↔ хаос (+); притяжение (-) ↔ отталкивание (+); сжатие (-) ↔ расширение (+) и т.д. Значение

$$g = 1 - \beta_{ord} + \alpha_{nord}, \quad (2)$$

или через статистические вероятности независимых случайных величин A и B $p'_i(B, A) = \dot{a} - p'_i(B) + p'_i(A)$ и противоположных по знаку и действию событий

$$g = 1 + \dot{a} - b_{ord} + a_{nord} \tilde{n} = 1 + \dot{a} - p'_i(B) + p'_i(A) \tilde{n} \quad (2a)$$

где $p'_i(B, A) = \dot{a} - p'_i(B) + p'_i(A)$ и \tilde{n} – математическое ожидание событий B и A . β_{ord} и α_{nord} – статистически усредненные характеристики противоположно протекающих процессов, изменяется в интервале $0 \leq g \leq 2$ и зависит от того, какой из конкурентных процессов превалирует. При $\alpha_{nord} = 0$ фактор $g \rightarrow 0$, при $\beta_{ord} = 0$ фактор $g \rightarrow 2$, при $g = 1$ поведение элементов системы идеально.

Получено новое выражение для энтропии с термодинамическим параметром $g_{th} \equiv g$ для равновесных и квазиравновесных структур в новом формализме Реньи ($S_M - Rn$):

$$S_{g_{th}}^{M-Rn} = \frac{R}{g_{th}} \ln \left(\sum_{i=1}^{N(\epsilon)} p_i^{g_{th}-1} \right). \quad (3)$$

В уравнениях (1), (3) следует, что при изменении q в интервале от 0 до 1 ($q \neq 1$) в модели Реньи для всех значений q энтропия по абсолютной величине возрастает медленно, достигнув максимального значения вблизи $q=1$. При $q=1$ (особый случай) функционал энтропии в обеих моделях терпят

разрыв (причина тому форма выражения параметра $\frac{1}{1-q}$ обусловленный переходом от упорядочения элементов системы к разупорядочению.

Для перехода от информационной энтропии к термодинамической, для придания ей физического смысла, в уравнение (3) введены множители в виде констант Больцмана k_B (для одной молекулы) или универсальной газовой постоянной R (для одного моля). Поскольку адсорбционные системы, как правило, это – фрактальные структуры, а между фрактальными размерностями d_f и энтропиями (Л. Больцмана, Дж. Гиббса, К. Шеннона, А. Реньи, и др.) установлены связи при рассмотрении предела $d_f(q) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} S(q)/\ln(1/\varepsilon)$ [3], где в качестве энтропии $S(q)$ может выступать: $S^{(R)}$ - Renyi и $S_{g_{th}}^{M-Rn}$, то расчет термодинамической энтропии справедлив с помощью ур. (3), в котором $g_{th} = d_f/D$ [3].

Литература

- [1] Макаревич Н.А. // ЖФХ.1992. Т. 66, № 5. С. 1288.
- [2] Макаревич Н.А. Межфазная граница «газ – жидкость – твердое тело»: монография / изд. Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. - Архангельск: САФУ, 2018. - 410 с.
- [3] Makarevich N. A.. Polymer Science, Series A, 2022. p. 128.
- [4] Renyi A. // Acta Math. Acad. Sci. Hung. 1959. V.10. P. 193.

СВОЙСТВА ВЫСОКО-ТЕМПЕРАТУРНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ ДЛЯ РЕАКЦИЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Макаревич Н.А.

Учреждение образования «Военная академия Республики Беларусь». Минск. Беларусь.

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова. Архангельск. Россия. E-mail: nikma@tut.by.

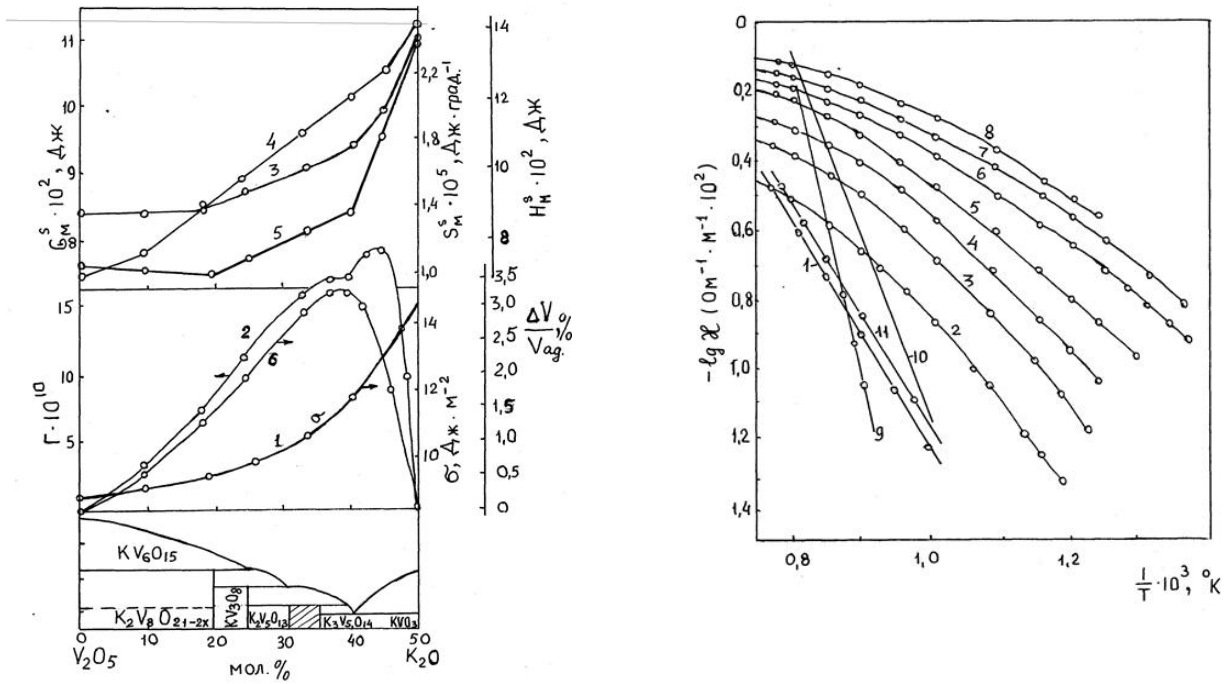
В настоящее время расплавы на основе $V_2O_5 - K_2O$ обсуждаются в литературе как модельные системы (высоко-температурные ионные жидкости (ВТИЖ)) для описания каталитических процессов превращения органических веществ [1, 2]. Перспективы использования ВТИЖ в современных технологиях обнадеживают. Однако, определяющие систему $V_2O_5 - K_2O$ классические свойства: плотность (ρ), поверхностное натяжение (σ), электропроводность (σ), вязкость (η) в современной отечественной и зарубежной научной литературе представлены ограниченно и в малодоступных

источниках. В данной публикации автор выборочно приводит пионерские экспериментальные исследования физико-химических свойств расплава $V_2O_5 - K_2O$, выполненные им ранее [3] после того, как были впервые опубликованы работы по изучению диаграммы состояния системы $V_2O_5 - KVO_3$. Эксперимент выполнялся прецизионно с выбором надежных методов исследования и материалов, сводящих к минимуму влияния агрессивности среды расплава на получаемые результаты. Подробное описание методик исследования приведено в [3, 4, 5]. Изучены ρ , σ , ϵ , η расплава $V_2O_5 - K_2O$. На основе политерм ρ , σ проведены расчеты значений площадей сферы 1 моля расплава S_m , а затем структурно-чувствительных величин поверхностных термодинамических характеристик: свободной энергии сферы мольного объема G_s , энтальпии сферы мольного объема H_s , энтропии сферы мольного объема S_s , объемы фюртовских дырок расплава V_j . По температурным зависимостям ϵ и η рассчитаны E_ϵ и E_η расплавов, оценены размеры единиц вязкого течения и вычислены коэффициенты диффузии D_c , D_h , определен тип проводимости расплава [4, 5]. Результаты определения ρ , σ , ϵ , η в зависимости от состава, температуры приведены в табл. 1 и на рис. 1–3.

Таблица 1. Политермы плотности, поверхностного натяжения и их температурные коэффициенты расплава $V_2O_5 - K_2O$

Состав, мол. % V_2O_5	$\rho = a - bT$, г/см ³		$\sigma = \sigma_0 - \frac{\partial \sigma}{\partial T} T$, дин/см		Температурный интервал, °С
	a	$b \cdot 10^4$	σ_0	$\frac{\partial \sigma}{\partial T} \cdot 10^2$	
0	2,515	2,22	179,4	3,33	550 – 1000
11,0	2,659	2,94	154,2	3,00	460 – 975
19,4	2,694	3,02	142,2	2,80	465 – 990
34,2	2,691	2,83	127,4	2,43	550 – 1010
48,3	2,682	2,67	120,3	2,10	570 – 980
64,0	2,677	2,57	111,4	1,74	600 – 955
81,0	2,688	2,60	104,7	1,39	600 – 1005
100	2,690	2,67	100,5	1,18	680 – 1000

В расплаве $V_2O_5 - KVO_3$ в атмосфере кислорода во всем интервале составов, включающем несколько поливанадатных фаз: $K_2O \cdot 5V_2O_5$; $K_2O \cdot 4V_2O_5$; $K_2O \cdot 3V_2O_5$; $3K_2O \cdot 5V_2O_5$ и $K_2O \cdot V_2O_5$ [3,4], наиболее устойчивы соединения $K_2O \cdot 4V_2O_5$ и $K_2O \cdot V_2O_5$, плавящиеся конгруэнтно. Эти два соединения образуют эвтектику при 39 мол. % K_2O с температурой плавления 390 °С, что позволяет использовать такой состав в качестве катализатора для окислительного превращения органических соединений [3, 4].



Ден.1. Çaaenei î nou î î aadõî î noi î ai î aoyæaf ey (1) aani daõeè Áeáana (2), ai oõaî í æe î î aadõî î - noi î é yí aõæe (3), î î aadõî î noi î é yí õõî î èè (4), naî af af í é î î aadõî î noi î é yí aõæe (5) î ò nî noååa ðani eååå $V_2O_5 - E_2I$ è î õeeî í af eå î î euf í af î áuí à î ò ååæeðeaf î nõè (6) î ðe 700 °Ñ [3, 6]

Ден.2. Oai î aõaõõî ay çaaenei î nou oåæeuf î é yeåeðõî î õî af af î nõè ðani eååå $V_2O_5 - E_2I$ ($D_{O_2} = 1$ à ò .) [7].
1 – 100; 2 – 90,6; 3 – 82,0; 4 – 75,6; 5 – 66,8; 6 – 59,6; 7 – 55,4; 8 – 50 î î è. % V_2O_5 ; (9, 10, 11 – 100 î î è. % V_2O_5 , nî î ò- ååõõaaf î î î aaf í uî [î aõõõî à Y.Á., Áñer Í.Á., Áàõîeèr Í.Á.; Allerema T.; Pantony D.]

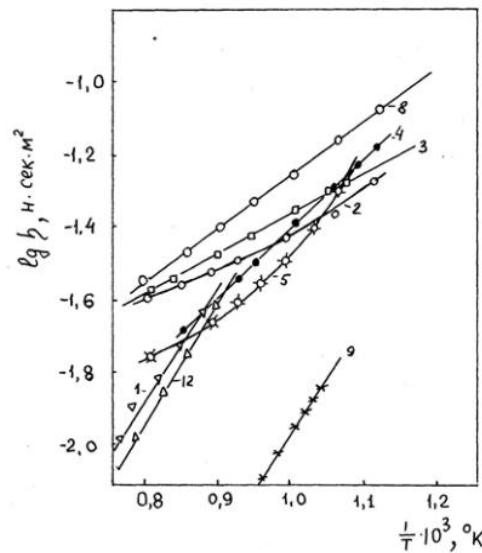


Рис.3. Температурная зависимость вязкости η расплавов в системе $V_2O_5 - K_2O$ [7] ($P_{O_2} = 1 \text{ атм.}$).
1 – 100; 2 – 90,6; 4 – 75,6; 5 – 66,8; 8 – 50 мол. % V_2O_5 ;
(9 и 12 – 100% V_2O_5 по данным [Pantony D., Vasi K.]

В системе при потере части кислорода образуются ванадиевые бронзы, содержащие четырехвалентный ванадий: $K_{0,33}V_2O_5$ и $KV_4O_{10,5-x}$. Концентрация поверхностно-активного V_2O_4 в последнем может достигать 2,05 %. На рис. 1 с диаграммой плавкости $V_2O_5 - K_2O$ сопоставлены изотермы мольных объемов, поверхностного натяжения, адсорбции Гиббса и термодинамических величин, отнесенных к сфере мольного объема расплавов в координатах «свойство – состав» (в пересчете на мол. % K_2O). Расчет площади сферы 1 моля расплава определяется по формуле: $S_m = (36\pi)^{1/3} \cdot \left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3}$, где M – молярная масса, а ρ – плотность расплава данного состава. Во всем интервале концентраций в расплавах $K_2O - V_2O_5$ наблюдается отрицательное отклонение мольных объемов от аддитивности (кривая б), что указывает на более плотную упаковку частиц в бинарном расплаве. Максимальное отклонение (3,18 %) приходится на состав около 40 мол. % K_2O и соответствует эвтектической точке, образованной плавлением соединений $K_2O \cdot 4V_2O_5$; $K_2O \cdot V_2O_5$. Средний объем фюртовской дырки для V_2O_5 в интервале температур 480, 1000 °С изменяется от 30,4 до 63,4 Å³, соответственно радиусы r от 1,89 до 2,48 Å°. С добавлением K_2O в расплав пятиокиси ванадия радиус дырки значительно уменьшается и составляет при 700 °С для KVO_3 1,65 Å°. Напротив, при введении в расплав четырехокиси ванадия размеры дырок несколько увеличиваются. Сопоставление размеров ионов - ($r_{K^+} = 1,33$ Å°, и $r_{O^{2-}} = 1,32$ Å°) с размерами дырок показывает, что величины первых меньше размеров дырок. Отклонение зависимости σ и η от T от экспоненциальной - следствие значительной полимеризации расплава V_2O_5 при введении в него ионов калия. С ростом температуры происходит уменьшение полимерных ассоциаций и единиц, определяющих вязкое течение, падает и энергия активации E_η . По величинам D_c , D_h для K^+ и O^{2-} сделан вывод, что транспорт тока преимущественно определяют ионы K^+ [5].

Литература

- [1] Макаревич Н.А. // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов.: материалы XIV Российской конференции г. Екатеринбург. 21-25 сентября 2015 г. с. 242. [2]. Чекрышкин Ю.С., Роздяловская Т.А., Федоров А.А., Лисичкин Г.В. // Усп. хим., 76,2 (2007), 169–186; Russian Chem. Reviews, 76,2 (2007), 153–168.
- [3] Макаревич Н.А. Исследование свойств расплава $KVO_3 - V_2O_5$ и окисления в нем алифатических спиртов : дис. ... канд. хим. наук – Пермь, 1974. 150 с.
- [4] Макаревич Н.А., Козьминых О.К., Кетов А.Н. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 1975. – Т. 18, № 6. – С. 993–995.
- [5] Мусихин В.И., Черняев В.Г., Макаревич Н.А., Козьминых О.К. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 1975. – № 8. – С. 9–13.

МИКРОВОЛНОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕОЛИТА СО СТРУКТУРОЙ FERRIERITE: ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ СИНТЕЗА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Макова А.С.^{1,2}, Чеснокова А.В.², Кустов Л.М.^{1,2,3}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Россия, г. Москва.

E-mail: amakova1997@gmail.com.

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Россия, г. Москва.

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет, Россия, г. Москва.

Цеолиты (кристаллические нанопористые неорганические материалы) широко используются в различных областях, таких как катализ, адсорбция, биомедицина и др. Уникальные каталитические свойства цеолита во многом обусловлены его структурными и композиционными характеристиками, такими как площадь поверхности, объем пор, размер каналов, атомное соотношение Si/Al. Поэтому эффективный синтез цеолитных материалов в соответствии с каталитическими требованиями имеет большое научное и промышленное значение. Кроме того, растущий спрос на цеолиты в катализе стал движущей силой для разработки передовых цеолитных материалов с высокой каталитической активностью и селективностью [1].

Традиционно, цеолиты получают гидротермальным методом, однако данный метод имеет ряд недостатков, главным из которых является длительное время синтеза (от суток до нескольких недель) [2]. Перспективным способом получения цеолитов является метод микроволнового воздействия, позволяющий получать материалы с однородным фазовым составом и высокой кристаллическостью за короткий промежуток времени [3].

Целью текущей работы являлось получение цеолита со структурой ferrierite (FER) микроволновым способом и исследование влияния времени синтеза на физико-химические характеристики полученных материалов. Цеолит типа FER показывает высокие значения активности и селективности в различных реакциях, таких как скелетная изомеризация линейных олефинов, получение диметилового эфира, разложение закиси азота, изомеризация м-ксилола, окислительное дегидрирование пропана, пиролиз полиэтилена и др.

При синтезе цеолита в качестве источника кремния использовался TEOS, источника алюминия – NaAlO_2 , этилендиамин (ЭДА) применялся как структурообразующее соединение. Исходный гель имел следующий мольный состав: $1\text{SiO}_2:0,23\text{NaAlO}_2:0,08\text{NaOH}:1,4\text{ЭДА}:50\text{H}_2\text{O}$. Микроволновый синтез проводили при 190°C в течение 4, 6, 8, 10 ч. В качестве образца сравнения цеолит FER был получен гидротермальным методом в течение 72 ч. Полученные продукты центрифугировали, сушили при 110°C в течение 12 ч. и прокаливали на воздухе при 550°C в течение 5 ч.

Синтезированные материалы были исследованы набором современных физико-химических методов анализа: рентгенофазовым анализом (РФА), низкотемпературной адсорбцией-десорбцией азота, сканирующей электронной микроскопией (СЭМ).

На Рис. 1. представлены результаты РФА для синтезированных образцов FER, из которых видно, что цеолиты, полученные микроволновым методом, имеют высокую кристалличность (относительная кристалличность всех образцов составляет $\geq 90\%$) и являются однородными по фазовому составу. Повышение времени микроволнового синтеза способствует увеличению относительной кристалличности цеолита. При этом образец, полученный гидротермальным методом, имеет в своем составе примесную фазу и обладает наименьшей относительной кристалличностью среди всех полученных образцов (65 %).

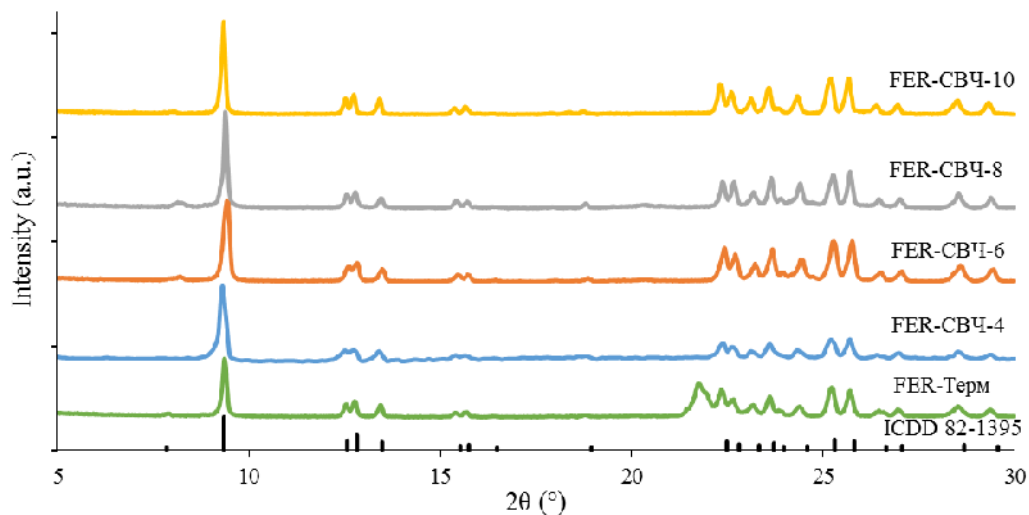


Рис. 1. Дифракционные профили полученных образцов FER

Обработка снимков СЭМ показала, что полученные цеолиты состоят из агломератов разного размера, при этом с увеличением времени микроволнового синтеза увеличивается размер кристаллов. Наилучшими текстурными характеристиками, согласно полученным результатам низкотемпературной адсорбции/десорбции N_2 , обладает образец, синтезированный микроволновым способом в течение 8 часов.

Таким образом, было установлено, что использование микроволновой обработки при синтезе цеолитов значительно сокращает время кристаллизации. Основываясь на полученных результатах, был сделан вывод, что оптимальное время синтеза цеолита FER с использованием микроволнового излучения составляет 8 часов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-30007).

Литература

- [1] Zhang K., Ostraat M.L. // *Catalysis Today*. 2016. V. 264, P. 3–15.
- [2] Bonilla A., Baudouin D., Pérez-Ramírez J. // *Journal of Catalysis*. 2009. V. 265. P. 170–180.
- [3] Zeng X., Hu X., Song H., Xia G., Yu R., Moskovits M. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2021. V. 323. P. 111262.

СОПРЯЖЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА В СТИРОЛ С ПАРОВОЙ КОНВЕРСИЕЙ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Мамедова М.Т., Абасов С.И., Тагиев Д.Б., Зарбалиев Р.Р., Насибова А.Р.

Институт Нефтехимических Процессов имени Ю.Г. Мамедалиева Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики. Азербайджан, г. Баку. E-mail: memmedova-melahet@mail.ru.

Каталитические превращения углеводородов, как правило сопровождаются побочными реакциями приводящими к образованию нежелательных продуктов, например монооксида углерода при окислительном дегидрировании этилбензола (ЭБ) в стирол (Ст) с участием CO_2 . Устранение отмеченных недостатков сопутствующих каталитическим процессам, является актуальными проблемами нефтехимии и нефтепереработки. Инновационными решениями таких проблем могут быть вовлечения образующихся нежелательных побочных продуктов промышленных процессов в сопряженные реакции их утилизации, без воздействия на основной процесс.

Стирол является важным мономером для синтеза полимерных материалов на его основе, производство которых неуклонно возрастает. Основным промышленным процессом производства Ст является непосредственное, энергозатратное дегидрирование ЭБ. Уменьшение затрат на производство Ст возможно посредством перевода процесса с прямого дегидрирования ЭБ на окислительное с использованием в качестве окислителя CO_2 . В этом слу-

чае образование Ст будет сопровождаться эквивалентным потреблением «специально приготовленного» CO_2 и образованием соответствующего количества требующего утилизации монооксида углерода.

Устранение отмеченных недостатков возможно путём вовлечения сопутствующих продуктов в сопряженные реакции в едином реакционном пространстве. В случае окислительного превращения ЭБ в Ст с участием CO_2 такой сопряженной реакцией может быть доокисление монооксида углерода в диоксид паровой конверсией. Проведение подобных реакций возможно с участием каталитических систем, компонентами которых могут быть известные катализаторы основной реакции в сочетании с известными катализаторами, активными в сопряженной реакции.

Целью настоящей работы является исследование сопряжения окислительного дегидрирования этилбензола в стирол в присутствии CO_2 с паровой конверсией монооксида углерода (ПКМУ), побочного продукта этого процесса. С этой целью был синтезирован модифицированный с CuO алюмохромный катализатор – $30\% \text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/15\% \text{K}_2\text{CO}_3/1.5\% \text{CuO}$ (AlCrCu), и изучена конверсия этилбензола в стирол в присутствии CO_2 на этом катализаторе при 580°C , объёмной скорости ЭБ = 2s^{-1} .

Под воздействием CO_2 конверсия ЭБ возрастает. Однако это воздействие на дегидрирование ЭБ в Ст имеет сложный характер. Так, с ростом соотношения CO_2 :ЭБ от 0 до 4 конверсия ЭБ возрастает более чем в два раза, достигая 65 % и сохраняет это значение практически постоянным до соотношения CO_2 :ЭБ, равным 6. Затем, возрастание соотношения CO_2 :ЭБ приводит к снижению конверсии ЭБ. Стабильность работы катализатора при непосредственных превращениях смесей CO_2 :ЭБ незначительна. При этом в продуктах превращения отмечается наличие CO , выход которого вне зависимости от соотношения CO_2 :ЭБ соответствует мольному выходу стирола.

Деактивацию катализатора можно предотвратить введением в систему водяного пара. Характерной особенностью влияния H_2O на конверсию смеси ЭБ: CO_2 = 1:5 является ожидаемое повышение стабильности катализатора. При повышении концентрации молекул воды по отношению к реактанту от 0.25 до значения 2.0 стабильность работы катализатора монотонно возрастает до максимального значения (120 мин). Дальнейшее увеличение концентрации паров воды до соотношения H_2O :ЭБ = 2.5, в изученных условиях практически не влияет на стабильность процесса. Состав продуктов превращения ЭБ при стабильном функционировании катализатора, соответствует данным, приведённым выше. Однако, анализ продуктов реакции превращения смесей CO_2 :ЭБ в присутствии H_2O показал, что повышение содержания H_2O приводит к снижению выхода CO и росту выхода водорода (рис.). Причём, изменение выхода водорода коррелирует с изменением конверсии ЭБ и молекулярная сумма $\text{H}_2 + \text{CO}$ качественно соответствует мольному выходу стирола.

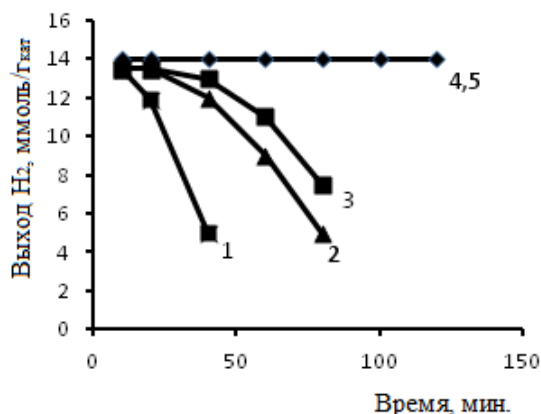
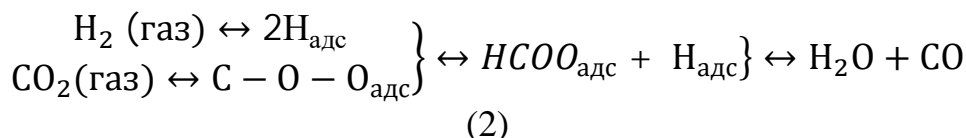
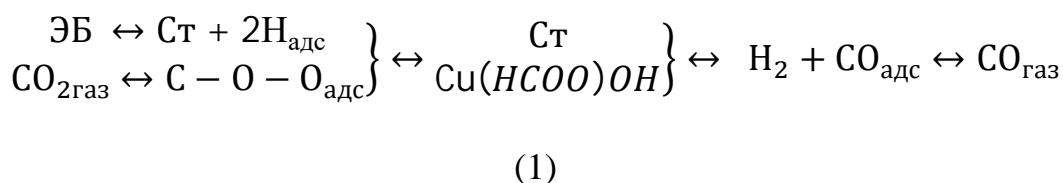


Рис. Влияние H₂O на выход H₂ при превращении смеси CO₂:ЭБ = 5:1 в стирол. T = 580 °C; объёмная скорость ЭБ = 2ч⁻¹; селективность по стиролу – 90–92 %; выход водорода при H₂O: (CO₂ : ЭБ = 5:1): 1–0.25; 2–0.5; 3–1.0; 4–2.0; 5–2.5

Образование монооксида углерода с ростом концентрации H₂O в условиях стабильного функционирования катализатора снижается до следовых количеств. Таким образом наличие паров воды стабилизирует работу катализатора и повышает выход стирола. Снижение в присутствии паров воды до практического отсутствия в продуктах реакции молекул CO и возрастание выхода водорода при превращении смесей ЭБ с диоксидом углерода, коррелирующие превращениям ЭБ в стирол, указывают на протекание реакции ПКМУ. Такой результат предполагает высокую активность катализатора окислительного дегидрирования ЭБ в Ст в ПКМУ и возможность вовлечения этой реакции в сопряженное окислительное дегидрирование ЭБ в Ст.

Превращение ЭБ в Ст с участием CO₂ с учетом представлений о механизме ПКМУ может быть описано схемами:



Отсутствие в продуктах реакции CO показывает, что в условиях превращения ЭБ в Ст на AlCrCu катализаторе реакция по схеме (2) полностью сдвинута в сторону образования продуктов CO₂ и H₂.

Согласно схеме (1), дегидрирование ЭБ в Ст сдвинуто в сторону образования целевого продукта, благодаря потреблению выделяющегося водорода на восстановление CO₂. С другой стороны, отсутствие в продуктах

СО и наличие водорода, количественно эквивалентного образовавшемуся Ст, показывает, что в условиях, близких к условиям промышленного получения Ст из ЭБ, стадия (2) сдвинута в сторону образования продуктов прямой ПКМУ. Сопряженный характер прямой и обратной ПКМУ, активируемой AlCrCu катализатором, позволяет рассматривать СО₂ в качестве циклического носителя кислорода в сопряженной схеме реакции дегидрирования ЭБ в Ст и ПКМУ.

СОВМЕСТНАЯ КОНВЕРСИЯ ГАЗОВОГО БЕНЗИНА И ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ

Мамедова М.Т., Абасов С.И., Тагиев Д.Б., Искендерова А.А., Иманова А.А.

Институт Нефтехимических Процессов имени Ю.Г. Мамедалиева Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики. Азербайджан, г. Баку. E-mail: memmedova-melahet@mail.ru.

Современные требования к составу бензина делает необходимым замены ароматических углеводородов на изо-С₅-С₆ алканы. В результате этого становится актуальной проблема поиска новых источников углеводородов С₅-С₆. Для решения проблемы увеличения сырьевых источников С₅-С₆ алканов можно исследовать возможность использовать вовлечение в процесс получения топлива (бензина) попутных нефтяных газов.

С связи с выше сказанным в настоящей работе исследована конверсия смеси газового бензина (ГБ) и пропан-бутановой фракции (ПБФ) на композиционном катализаторе (КК), синтезированном на основе сульфатированного диоксида циркония и металл-модифицированного цеолита HZSM-5 – 0.4%Co/HZSM-5/6.0%SO₄²⁻/ZrO₂.

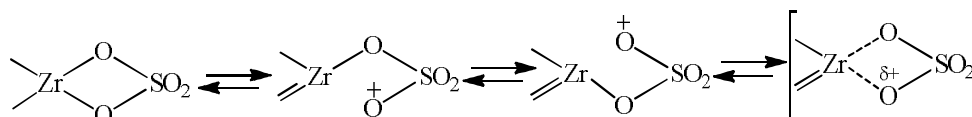
Полученные результаты (табл.) показывают, что даже при температуре 160⁰С наблюдается интенсивное изменение состава смеси ГБ : ПБФ (1:1). ПБФ подвергается интенсивному расходу с полным поглощением С₄ компонентов. При этом наблюдается расход до 61% высокомолекулярных компонентов ГБ. В продуктах превращения смеси до 30% возрастает содержание изомерных компонентов изо-С₅ – изо-С₆, а количество н-С₅ увеличивается 2 раза.

Принимая во внимание отсутствия подобной активности у индивидуальных компонентов КК, по продуктам полученным в результате процесса и гидрокрекирующую активность Со/Н-цеолита можно заключить, что конверсия смеси ГБ и ПБФ протекает путем сопряжения образования и изомеризация [С₄-С₇₊] интермедиатов из компонентов С₇₊ и С₄ с их гидрокрекингом.

Таблица. Влияние температуры на конверсию смеси газового бензина с пропан-бутановой фракцией (1:1). Катализатор – 0.4% Co/HZSM-5/2.0% SO₄²⁻/ZrO₂; объёмная скорость ГБ = 2 ч⁻¹, объёмная скорость ПБФ = 500 ч⁻¹

T, °C	N ₂	N ₃	iN ₄	N ₄	iN ₅	N ₅	iN ₆	N ₆	iN ₇	N ₇₊
	N _i nòàà eñòí áí í áí nũðüâ (AA : I AO = 1 : 1), ì àññ.%									
	5	17	9.9	16.7	15	12.3	8.1	3.7	2.4	9
N _i nòàà èàòàèèçàòà, ì àññ.%										
160	–	–	–	8.8	19.3	22.8	28.6	3	14	4
180	–	–	–	7.4	31	25.2	18	2.2	10	5
200	–	–	–	2.5	25	15	29.5	1.8	12.5	13.5

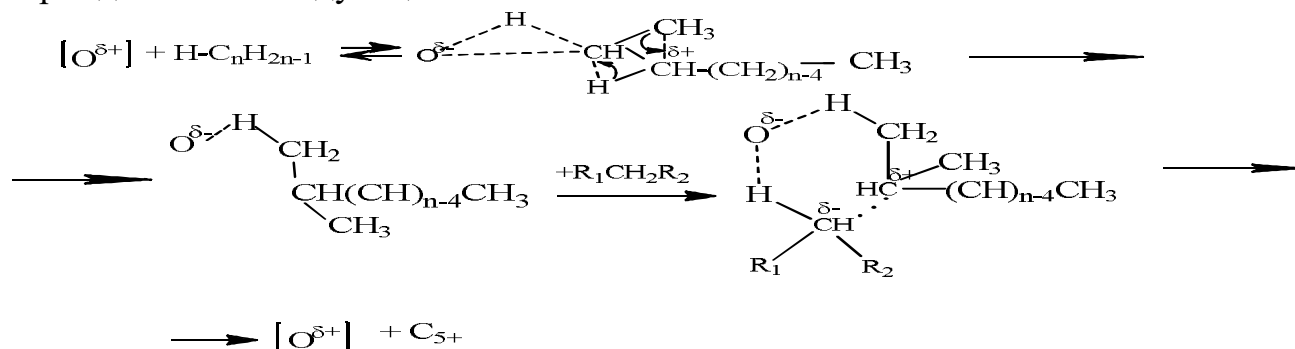
Превращение смеси ГБ и ПБФ на КК можно представить полистадийной схемой. Активация алканов смеси связана взаимодействием с активными центрами КК. Такими центрами на КК могут быть льюсовские кислотные центры, представляющие собой электрофильные атомы кислорода, которые могут возникать в результате подвижного равновесия в системе SO₄²⁻ – ZrO₂:



или



Взаимодействия алканов ГБ и ПБФ смеси с этими центрами приводит к образованию, изомеризация и гидрорасщеплению бимолекулярных интермедиатов по следующим схемам:



Результатом этого превращения является накопление углеводородов C₅-C₆, т.е. происходит усреднение молекулярной массы углеводородов в процессе. Процесс условно назван «синкретизацией» (от греческого слова «усреднение»). Тот факт, что процесс синкретизации протекает в присутствии газообразных алканов, свидетельствует о том, что он может быть эффективным процессом для утилизации попутного нефтяного газа.

СИНТЕЗ МАГНИТНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СОРБЕНТОВ

Манаенков О.В., Кислица О.В., Матвеева В.Г.

*Тверской государственный технический университет, Россия, г. Тверь.
E-mail: ovman@yandex.ru.*

При разработке новых промышленных катализаторов, чаще всего, предпочтение отдаётся гетерогенным каталитическим системам, обладающим важным преимуществом – простотой отделения от реакционной массы для регенерации и повторного использования [1]. Однако существующие методы отделения гетерогенных катализаторов весьма трудоёмки, затратны по времени и сопряжены с потерями катализатора, если его частицы имеют малый размер и плотность [2]. Указанные проблемы можно решить, если придать частицам катализатора магнитные свойства [3]. Магнитная сепарация катализатора обладает следующим набором преимуществ: быстрота и эффективность отделения; низкое энергопотребление процесса; потери катализатора минимальны; значительно упрощается отбор проб и отделение продукта; магнитные свойства можно придать любым катализаторам (на основе ферментов, металлов, твёрдых кислот и пр.) [4]. Среди перечня доступных, обладающих отличными сорбционными и механическими свойствами материалов для синтеза сорбентов и гетерогенных катализаторов, следует отметить цеолиты.

В данной работе предложена методика синтеза магнитных материалов на основе коммерческих цеолитов типа ZSM-5 и оксидной формы алюмосиликата SIALOX 40/490. Также приводятся результаты анализов синтезированных материалов различными физико-химическими методами исследования.

Методика синтеза магнитных материалов выглядит следующим образом. 1,8 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 30–35 мл 95 %-ного этанола. К полученному раствору прибавляют 1,0 г порошка исходного сорбента, тщательно перемешивают и оставляют на 10–15 мин. Затем в раствор вносят навеску порошка $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ массой 2,7 г и перемешивают до его полного растворения. Смесь высушивают при 50 °С. Полученный сухой порошок смачивают этиленгликолем. Образец помещают в кварцевую трубку и несколько раз продувают инертным газом (азотом или аргоном). Трубку нагревают в печи до 300 °С и выдерживают при данной температуре в течение 5 ч в слабом токе инертного газа. После синтеза трубку с образцом охлаждают до комнатной температуры. Синтезированный образец промывают дистиллированной водой для удаления немагнитных частиц и остатков реагентов. Для отделения образца используют неодимовый магнит. После этого образец трёхкратно промывают этанолом и высушивают при температуре 50–60 °С. Было синтезировано три образца: Fe_3O_4 -ZSM-5-

ЦВМ; Fe₃O₄-ZSM-5-Acros и Fe₃O₄-SIRALOX 40/490. Был проведён их элементный анализ (таблице 1).

Таблица 1. Результаты элементного анализа

Образец	Содержание железа, мас. %
Fe ₃ O ₄ -ZSM-5-ЦВМ	15,6
Fe ₃ O ₄ -ZSM-5-Acros	17,7
Fe ₃ O ₄ -SIRALOX 40/490	14,6

Небольшой разброс значений (в пределах 3–4 мас. %) обусловлен, очевидно, характером пористости исходных образцов алюмосиликатов. В таблице 2 приведены результаты исследования синтезированных магнитных композитов методом низкотемпературной адсорбции азота.

Таблица 2. Результаты исследования методом адсорбции азота

Образец	S _{БЭГ} , м ² /г	S _Л , м ² /г
ZSM-5-ЦВМ	289	352
ZSM-5-Acros	375	436
SIRALOX 40/490	436	402
Fe ₃ O ₄ -ZSM-5-ЦВМ	185	211
Fe ₃ O ₄ -ZSM-5-Acros	231	262
Fe ₃ O ₄ -SIRALOX 40/490	322	292

Как видно из полученных данных, введение в состав сорбентов частиц магнетита приводит к снижению удельной площади поверхности, в среднем, на 100–150 м²/г. Сравнение кривых сорбции-десорбции азота для исходных образцов сорбентов и магнитных композитов на их основе показывает, что характер пористости носителя в ходе синтеза не изменяется: образцы на основе ZSM-5 имеют выраженный микропористый характер, а образцы на основе SIRALOX 40/490 – мезопористый. Анализ данных по распределению пор по размерам показал, что характер распределения пор также не меняется в процессе синтеза магнитных композитов. Это позволяет предположить, что введение в состав алюмосиликатов частиц магнетита незначительно скажется на характере их сорбционных свойств, хотя очевидно, что некоторое уменьшение сорбционной ёмкости магнитных сорбентов, всё же, будет наблюдаться.

Синтезированные композиты исследовались методом хемосорбции аммиака. Показано, что при введении в состав сорбентов частиц магнетита наблюдается значительное снижение числа кислотных центров. На поверхности ZSM-5-ЦВМ оно уменьшилось в 3 раза; SIRALOX 40/490 – в 4 раза; ZSM-5-Acros – в 14 раз. Резкое уменьшение числа кислотных центров на поверхности ZSM-5-Acros может быть объяснено их изначальным небольшим количеством (в 6–20 раз меньше, по сравнению с другими сорбентами) и практически полной блокировкой. На рис. 1 представлены снимки частиц магнетита на поверхности ZSM-5-ЦВМ. По данным ПЭМ,

средний размер частиц магнетита в образце Fe₃O₄-SIRALOX 40/490 составил 54 ± 5 нм; в образце Fe₃O₄-ZSM-5- ЦВМ – 63 ± 5 нм; в образце Fe₃O₄-ZSM-5-Acros – 58 ± 5 нм.

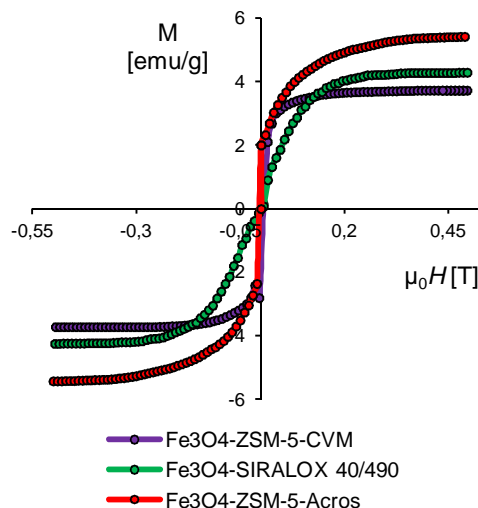
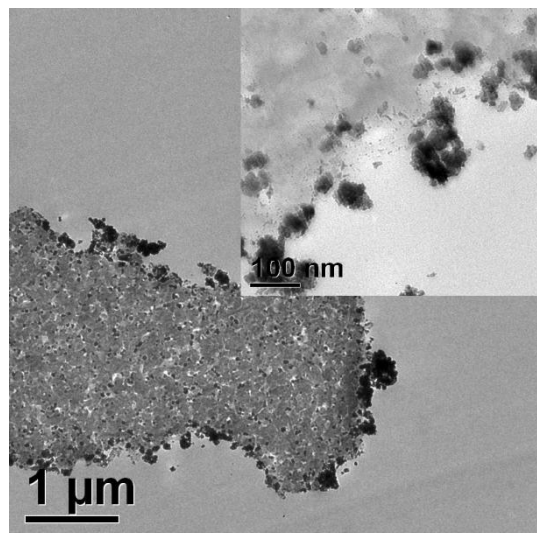


Рис. 1. TEM-изображение наночастиц магнетита в образце Fe₃O₄-ZSM-5- ЦВМ

Рис. 2. Изотермические кривые намагниченности (20 °C) для образцов Fe₃O₄-ZSM-5-ЦВМ, Fe₃O₄-SIRALOX 40/490 и Fe₃O₄-ZSM-5-Acros

Также были охарактеризованы магнитные свойства синтезированных материалов. На рис. 2 представлены изотермические (20 °C) кривые намагниченности. Намагниченность насыщения Fe₃O₄-ZSM-5-Acros оказалась максимальной и составила около 5,5 эме/г. Образцы Fe₃O₄-SIRALOX 40/490 и Fe₃O₄-ZSM-5-ЦВМ имели значения намагниченности насыщения – 4,2 и 3,7 эме/г, соответственно. Благодаря таким показателям, магнитные сорбенты очень чувствительны к внешнему магнитному полю, быстро и полностью отделяются от жидкой фазы с помощью постоянного магнита.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант 23-79-00009).

Литература

- [1] Ndolomingo M.J., Bingwa N., Meijboom R. J. // Mater Sci. 2020. V. 55. P. 6195–6241.
- [2] Goesmann H., Feldmann C. // Angew Chem Int Ed. 2010. V. 49. P. 1362–1395.
- [3] Polshettiwar V., Luque R., Fihri A., Zhu H., Bouhrara M., Basset J.M. // Chem Rev. 2011. V. 111. P. 3036–3075.
- [4] Rossi L.M., Ferraz C.P., Fiorio J.L., Vono L.L.R. Chapter In: Philippot K. and Roucoux A. (Ed.), Nanoparticles in Catalysis: Advances in Synthesis and Applications, First Edition. WILEY-VCH GmbH. 2021. P. 159–181.

СИНТЕЗ 1-БУТАНОЛА ИЗ ЭТАНОЛА В ПРИСУТСТВИИ МЕДЬ-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Манекина А.В., Багдатов Р.А., Чистяков А.В., Цодиков М.В.

*Институт нефтехимического синтеза А.В. Топчиева РАН, Россия, Москва,
manekina@ips.ac.ru.*

В настоящей работе впервые проведен комплексный скрининг медь-содержащих катализаторов в реакции превращения сверхкритического этанола в 1-бутанол и его гомологи. Установлена зависимость селективности реакции от содержания меди в нанесенном катализаторе. Продемонстрирована возможность увеличения активности $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора путем промотирования меди никелем. На основании данных кинетических исследований дано объяснение увеличения активности и селективности превращения этанола в 1-бутанол в сверхкритическом режиме по сравнению с превращением газообразного этанола.

Этанол является перспективным сырьем для получения широкого ряда продуктов органического синтеза. Одним из возможных его применений является получение 1-бутанола [5].

1-бутанол в промышленности получают из пропилена и синтез-газа по реакции оксосинтеза с последующим гидрированием бутилового альдегида [6]. Процесс протекает при повышенных температуре (200°C) и давлении (5-10 Мпа), в присутствии родиевых катализаторов. Предлагаемый в работе способ получения 1-бутанола позволяет отказаться от использования драгоценных металлов для создания катализатора, уменьшить количество технологических стадий и отказаться от нефтяного сырья.

1-бутанол широко применяется в промышленности в качестве растворителя, в том числе в виде сложных эфиров уксусной кислоты, для получения пластификатора полиэтилена (дибутилфталат) и эксрагентов (трибутилфосфат) [3]. Новым перспективным направлением использования 1-бутанола является добавка его к бензиновым топливам [4]. Использование 1-бутанола в качестве топлива позволяет снизить выбросы кислотных газов в атмосферу, таких как CO_2 , NO_x , которые могут привести к таким последствиям, как кислотные дожди и парниковый эффект [2].

Реакция получения 1-бутанола и его гомологов из этанола является сложной последовательной реакцией (Рис. 1):

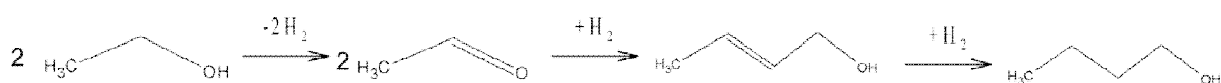


Рис. 1. Принципиальная схема реакции

Важно, чтобы катализатор проявлял полифункциональные свойства и обеспечивал эффективное протекание всех реакций. Это достигается за счет использования кислотного носителя и металла, который катализирует реакции гидрирования/дегидрирования. Одним из возможных путей создания такой каталитической системы является нанесение металлов на оксид алюминия. В качестве нанесенного металла в настоящей работе была выбрана медь, т.к. согласно литературным данным наибольшую селективность в реакции конденсации этанола являются катализаторы, содержащие в своем составе медь [7], но, у известных аналогов, конверсия при высокой селективности 60–75 % не превышает 25 %.

В данной работе исследовано влияние концентрации нанесенной на γ - Al_2O_3 меди на конверсию этанола и селективность образования бутанола-1, проведен анализ влияния промотеров – металлов триады железа на активность катализатора. Установлено, что введение никеля в $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор позволяет достигать селективность образования 1-бутанола 55 %, гексанола-1 – 25 %, октанола-1 – 5 %, при конверсии исходного спирта равной 59 %, при этом суммарный выход по первичным линейным спиртам составляет 50 % (Рисунок 2).

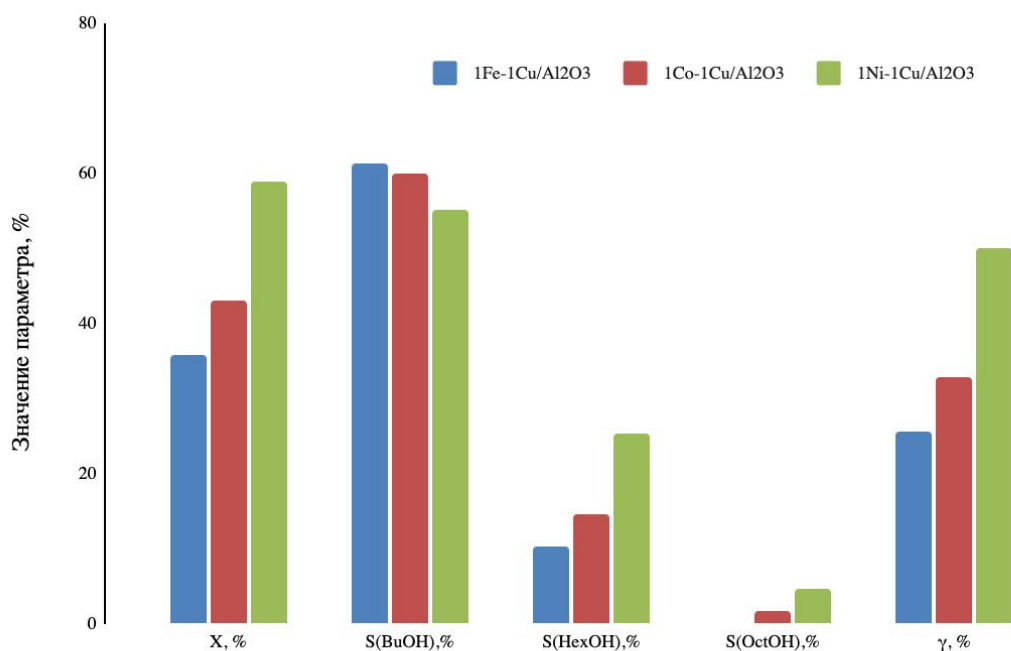


Рис. 2. Значение параметров процесса для катализаторов триады железа

На основании полученных результатов можно утверждать, что разработанный подход позволяет эффективно превращать этанол в 1-бутанол и его гомологи, и предложить способ получения линейных первичных спиртов из альтернативного нефтяному сырью.

Литература

- [1] Ray R.C., & Ramachandran S. (Eds.). (2018). Bioethanol production from food crops: sustainable sources, interventions, and challenges. Academic Press.
- [2] Лебедев Н.Н. (1988). Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: Учебное пособие (р. 420). Химия.
- [3] Uyttenbroek M., Van Hecke W., & Vanbroekhoven K. (2015). Sustainability metrics of 1-butanol. *Catalysis Today*, 239, 7–10.
- [4] Jeevahan J., Sriramanjaneyulu G., Durairaj R.B., & Mageshwaran G. (2018). Experimental investigation of the suitability of 1-butanol blended with biodiesel as an alternative biofuel in diesel engines. *Biocatalysis and agricultural biotechnology*, 15, 72–77.
- [5] Pang J., Zheng M., Zhang T. Synthesis of ethanol and its catalytic conversion // *Advances in Catalysis*. 1st ed. Elsevier Inc., 2019. Vol. 64. P. 89–191.
- [6] Алхасов А.Б. Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов // АБ Алхасов. – 2006.
- [7] Larina O.V. et al. Catalytic performance of ternary Mg-Al-Ce oxides for ethanol conversion into 1-butanol in a flow reactor // *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. – 2021. – Т. 49. – № 3. – С. 347–358.

СОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА ДЛЯ ТРЕХМЕРНОЙ ПЕЧАТИ

Мараева Е.В.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Россия, г. Санкт-Петербург*

E-mail: EVMaraeva@etu.ru.

В настоящее время актуальной задачей является получение материалов, используемых в медицине для регенерации костной ткани. Такие материалы должны быть биосовместимы, обладать высокой механической прочностью, а также обладать пористой структурой для миграции питательных веществ. Одним из таких материалов является гидроксиапатит кальция (ГАп) – это основной компонент костной ткани человека и твердых тканей зубов.

Целью работы являлось изучение параметров пористой структуры гидроксиапатита для последующего получения филамента на основе ГАп и поликапролактона. Под филаментом подразумевается пруток для экструзионной трехмерной печати.

Для синтеза порошков гидроксиапатита методом гидрохимического осаждения водные растворы прекурсоров (нитрат кальция, ортофосфорная кислота) перемешивали на магнитной мешалке со скоростью 500 оборотов в минуту. Для достижения необходимого уровня рН = 10 добавляли 0,75 мл аммиачной воды. При добавлении аммиачной воды выпал белый осадок в виде хлопьев. Далее растворы проходили термообработку в мик-

роволновой печи при мощности 700 Вт до удаления жидкости. Микроволны с частотой 2,45 ГГц использовались для воздействия раствора в нормальной воздушной атмосфере. Полученные порошки отжигались в муфельной печи.

В ходе исследования порошков ГАп сорбционным методом были получены значения площади удельной поверхности, а также проведена оценка размеров наночастиц ГАп с использованием метода сорбционного анализа [1]. Определение величины площади удельной поверхности основано на измерении количества газа-адсорбата, сорбируемого на поверхности исследуемого образца при температуре жидкого азота и различных относительных парциальных давлениях. Для измерения количества адсорбированного газа использовался метод тепловой десорбции. Были исследованы образцы без прогрева и после термообработки при 100 °С в течение 40 минут. Указанные температурные параметры подобраны с учетом планируемой 3D-печати. На рисунке 1 представлены полученный филамент с диаметром нити 1.7 мм (а) и прототип скаффолда со степенью заполнения 10 %, патерн заполнения – rectiliner (б).

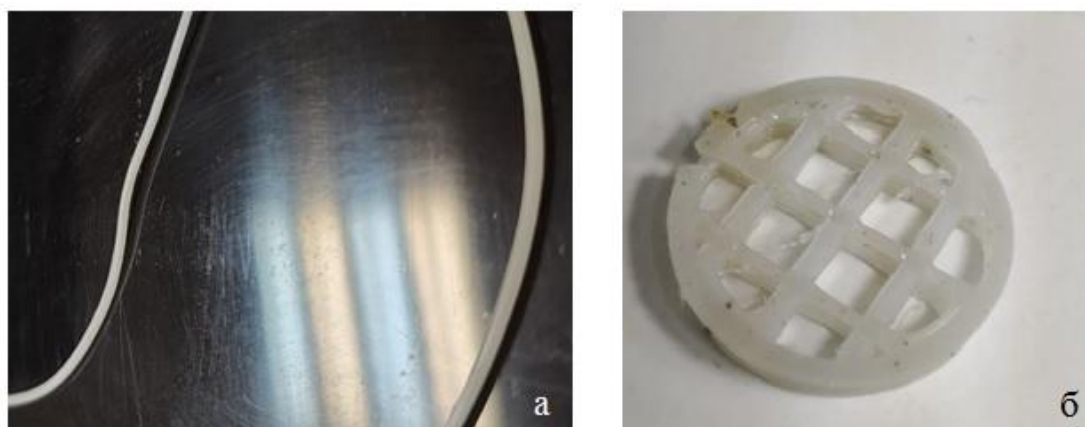


Рис. 1. Фрагменты полученного филамента и прототипа скаффолда

После термообработки величина удельной поверхности увеличилась, предполагается, что это связано с удалением лишней влаги из образца. При этом на графиках линий десорбции наблюдались шумы, обусловленные небольшой массой образца (27.5 мг) и невысокой удельной поверхностью (без прогрева $S_{уд} = 7.7 \text{ м}^2/\text{г}$, после термообработки $S_{уд} = 10.1 \text{ м}^2/\text{г}$).

Для оценки размеров наночастиц необходимо было учитывать, как связано аспектное отношение и величины высоты и диаметра наночастиц порошков ГАп, так как наночастицы, по сути, представляют собой наностержни [2].

На основе анализа изображений порошков ГАп, полученных методом сканирующей электронной микроскопии, были определены соотношения «длина/диаметр» наностержней, далее с помощью прибора Sorbi MS были получены диапазоны значений высоты и диаметра наночастиц порошков

ГАп. Оценка размеров наночастиц гидроксиапатита производилась на основе данных о плотности вещества (плотность ГАп 3.16 г/см^3) и его удельной поверхности: диапазон значений высоты наностержней составил от 0.22 мкм до 0.93 мкм, диапазон значений диаметра наностержней составил от 0.13 мкм до 0.16 мкм.

Литература

- [1] Kononov P., Kononova I., Moshnikov V., Maraeva E., Trubetskaya O. Step-by-step modeling and demetallation experimental study on the porous structure in zeolites // *Molecules*. 2022. V. 27. № 23. P. 8156.
- [2] Khalugarova K.N., Maraeva E.V., Zaikina A.V., Matveev V.A., Moshnikov V.A.. Influence of heating time and microwave radiation power on the microstructure and phase composition of calcium-phosphorus compounds during formation // *Journal of Physics Conference Series*. 2020. V. 1697 № 1. P. 012050.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ ГИДРОКСИАПАТИТ В АДсорбЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ

Мараева Е.В., Пермяков Н.В.

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Россия, г. Санкт-Петербург.

E-mail: EVMaraeva@etu.ru.

В последние годы гидроксиапатит (ГАп) широко используется в биосенсорах, производстве оптических устройств, биовизуализации, покрытии металлических имплантатов и тераностике [1–3]. Отличная биосовместимость и хорошая адсорбционная способность ГАп делают его привлекательным материалом для изготовления биосенсоров.

Целью настоящей работы являлось рассмотрение основных тенденций использования гидроксиапатита в адсорбционных процессах для создания биосенсоров и других применений, отличных от медицины.

Так, в работе [4] был успешно синтезирован трехмерный восстановленный оксид графена, модифицированный гидроксиапатитом, легированным лантаном (La-ГАп), с однородным распределением La-ГАп в трехмерной сети. Электрохимические характеристики демонстрируют улучшение проводимости и скорости диффузии ионов после легирования соответствующим количеством La-ГАп. С использованием полученного композита в качестве положительного электрода соответствующая система емкостной деионизации успешно применяется для селективной адсорбции фтора. При этом активированный уголь использовался в качестве отрицательного

электрода. Описанная система очень перспективна для очистки подземных вод с высоким содержанием ионов фтора.

В работе [5] объединены отличные характеристики наноструктурированного гидроксиапатита в адсорбции катионов тяжелых металлов с хорошей электропроводностью углеродных материалов с высокой поверхностью. Созданы электроды с высоким содержанием гидроксиапатита (84–96 % по массе), наделенные синергическим эффектом, с возможностью обнаружения катионов тяжелых металлов в водных растворах. Для повышения устойчивости сенсора в качестве каркаса для осаждения ГАп путем простого соосаждения был выбран мезопористый углерод. Полученный датчик превосходит по чувствительности два электрода с низким содержанием ГАп (4 и 8 % по массе), что является представителем наиболее эффективных композитов ГАп-углерод, доступных в литературе.

Из перечисленных отдельного внимания заслуживает обзорная работа [1], в которой обсуждаются самые последние достижения в использовании наноструктурированных материалов в биосенсорах. Отмечается, что наноструктурированный ГАп обладает более высокими свойствами биологической активности из-за большей площади поверхности, что также очень перспективно для применения в биосенсорах. Однако, несмотря на многочисленные преимущества, основными недостатками систем на основе ГАп являются слабая механическая прочность (ударная вязкость и прочность на растяжение), низкая скорость деградации.

Литература

- [1] Hartati Y.W., Irkham I., Zulqaidah S., Syafira R.S., Kurnia I., Noviyanti A.R., Topkaya S.N. Recent advances in hydroxyapatite-based electrochemical biosensors: Applications and future perspectives // *Sensing and Bio-Sensing Research*. – 2022. – P. 100542.
- [2] Khalugarova K.N., Maraeva E.V., Zaikina A.V., Matveev V.A., Moshnikov V.A.. Influence of heating time and microwave radiation power on the microstructure and phase composition of calcium-phosphorus compounds during formation // *Journal of Physics Conference Series*. 2020. V. 1697 № 1. P. 012050.
- [3] Maraeva E.B., Пермьяков Н.В., Старцева А.В. Анализ современного состояния вопроса получения и применения материалов на основе гидроксиапатита кальция // *Наночастицы, наносистемы и их применение. Формирование наносистем для сенсорики и медицины*. СПб: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ» – 2021. – С. 52–78.
- [4] Wang H., Jiang W., Nie P., Hu B., Hu Y., Huang M., Liu J. Selective fluoride removal on LaHAP/3D-rGO composite electrode by capacitive deionization // *Electrochimica Acta*. – 2022. – V. 429. – P. 141029.
- [5] Magni, M., Sironi, D., Ferri, M., Trasatti, S., Campisi, S., Gervasini, A., Papacchini, M., Cristiani, P. High Content Hydroxyapatite Carbon Composites for the Electrochemical Detection of Heavy Metal Cations in Water // *ChemElectroChem*. – 2023. – P. e202201017.

ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ МЕТОДОМ ИНДУКЦИОННОЙ ПОТОКОВОЙ ЛЕВИТАЦИИ ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ CO₂

**Марков А.Н.¹, Капинос А.А.¹, Воротынцев А.В.¹, Петухов А.Н.¹,
Головачева А.А.¹, Докин Е.С.¹, Грачев П.П.²**

¹Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского,
Россия, г. Нижний Новгород. E-mail: markov.art.nik@gmail.com.

²Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексева.

На сегодняшний день, одним из перспективных процессов возобновляемой энергии является каталитическая конверсия CO₂ для производства топлива и химикатов. Катализаторами таких реакций являются в основном переходные металлы VIII группы, нанесённые на пористые носители. В термокаталитических реакциях применяемые катализаторы спекаются, что в последствии приводит к снижению активности, стабильности и селективности. Поэтому, как и в большинстве технологий химической конверсии, ключом к успеху является катализатор, который должен обладать подходящей активностью, селективностью и стабильностью и быть не слишком дорогим.

Таким образом, существует значительная потребность в поиске улучшенных катализаторов конверсии CO₂. Таким образом, разработка и настройка каталитических материалов заняли центральное место в исследованиях технологий преобразования CO₂, и в последние годы были достигнуты заметные успехи. Тем не менее, остаются серьезные проблемы. Синтез метанола занимает ключевое место в гидрировании CO₂, поскольку метанол может использоваться в качестве исходного сырья в химической промышленности и в качестве альтернативы ископаемому топливу (например, топливные элементы на метаноле). Поэтому были предприняты большие усилия по поиску высокоактивных и селективных катализаторов синтеза метанола.

Для изготовления катализаторов были получены наночастицы CuO, ZnO методом индукционной потоковой левитации. Полученные НЧ были охарактеризованы различными физико-химическими методами для изучения морфологии, фазового состава и поверхностных характеристик. Из НЧ были изготовлены экструдированные гранулы, которые были протестированы при различных условиях давления и температуры. Эффективность катализаторов гидрировании CO₂ изучали с использованием системы с неподвижным слоем в потоке смеси H₂:CO₂ = 3:1. Выходящий поток анализировали с помощью масс-спектрометра Pfeiffer Prisma-pro 1-300 а.е.м., подключенной к системе напуска, предварительного откалиброванного на

метанол, водород и углекислый газ. Конверсия CO_2 определялась непосредственно по концентрации CO_2 . Катализаторы охарактеризованы РФА, температурно-программируемым восстановлением H_2 (H_2 -TPR), площадью поверхности BET, хемосорбцией, температурно-программируемой десорбцией CO_2 (CO_2 -TPD) и инфракрасной спектроскопией диффузного отражения с преобразованием Фурье.

Таким образом, как и ожидалось, влияние на каталитическую эффективность оказывает температура реакции. Эксперименты показали, что низкая температура и высокое давление являются благоприятными условиями для синтеза метанола с использованием катализатора Cu/ZnO , полученного методом индукционной потоковой левитации. Образование диметилового эфира на Cu/ZnO за счет дегидратации метанола, уменьшалось при 5 МПа. Это показывает, что повышение давления сильно повышает активность катализатора, и что количество воды, образующейся в качестве побочного продукта, достаточно велико, чтобы ингибировать побочную реакцию дегидратации до диметилового эфира.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации в рамках научного проекта лаборатории «Лаборатория «умных» материалов и технологий» проект № FSSM-2021-0013.

АЛЬДОЛЬНО-КРОТОНОВАЯ КОНДЕНСАЦИЯ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ НА ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Марцинкевич Е. М., Лебедев И.В., Брук Л.Г., Флид В.Р.

МИРЭА – Российский технологический университет, Россия, г. Москва.

E-mail: marcinkevich@mirea.ru.

В настоящий момент разработка стратегии совершенствования и поиск новых каталитических систем представляет собой важную проблему современного органического синтеза и катализа. Альдольно-кродоновая конденсация альдегидов и кетонов является одним из перспективных направлений.

Метилэтилкетон и пропионовый альдегид, продукты гидроформилирования алкенов, полученных, в свою очередь, окислительным крекингом природного газа, являются универсальным субстратом для проведения процесса альдольно-кродоновой конденсации. Данный процесс позволяет увеличить углеродный скелет молекулы. Полученные таким образом со-

единения могут быть использованы в качестве синтетических добавок к моторному топливу, с целью увеличения октанового числа, а также в различных отраслях химической промышленности [1].

Задачей исследования является подбор селективного катализатора для альдольной конденсации МЭК с последующим гидрированием. Исследован ряд носителей и подложек для выявления наиболее эффективного результата, также рассмотрено влияние температуры на данный процесс. В ходе экспериментов были предложены варианты с селективным получением 5-метил-3-гептанона (селективность – 83 %) и 3-метилгептана (селективность – 90 %).[2]

В работе также изучена альдольная конденсация пропионового альдегида в присутствии гетерогенного катализатора. Рассмотрен ряд носителей, проведена оптимизация процесса. Предложен механизм формирования продуктов конденсации, а именно 2-метил-2-пентенала и 2-ментильпентанала. Селективность по продуктам составляет выше 80 %. Обнаружена возможность протекания внутримолекулярного гидрирования.

Идентификацию проводили при использовании ЯМР и хромато-масс-спектрометрии. Для количественного анализа использовали газовую хроматографию.[3]

Литература

- [1] Lidström P., Tierney J., Wathey B., Westman J. Microwave assisted organic synthesis – a review // *Tetrahedron Lett.*, 2001, Vol. 57, P. 9225–9283.
- [2] Afaunov A.A., Martsinkevich E.M., Turischeva E.E., Flid V.R., Bruk L.G. Coupled process of aldol condensation/hydrogenation of methyl ethyl ketone in the presence of a bifunctional heterogeneous catalyst // *Russian Chemical Bulletin* 2022. V. 71, № 9. Pp. 1940–1948. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3313-1>.
- [3] Martsinkevich E.M., Afaunov A.A., Flid V.R., Bruk L.G. Heterogeneous catalytic condensation of propanal // *Russian Chemical Bulletin* 2021. V. 70, № 10. Pp. 2031–2033.

ПАРОВОЙ И ВОДЯНОЙ РИФОРМИНГ ГЛИЦЕРИНА НА NI/СЕО₂ КАТАЛИЗАТОРАХ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ РАСТВОРНОГО ГОРЕНИЯ

Матвеева А.Н., Омаров Ш.О.

*ФГБУН ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Россия, Санкт-Петербург,
ann.matveyeva@yandex.ru.*

Образование и накопление сырого глицерина является одним из недостатков производства биодизеля, поэтому требуется разработка новых и экономически эффективных способов увеличения его себестоимости. Сре-

ди них паровой и водяной риформинг представляют собой многообещающие методы переработки глицерина для получения возобновляемого водорода. В качестве активных компонентов катализаторов риформинга более предпочтительны переходные металлы, в частности Ni, ввиду их низкой стоимости и широкой доступности. Однако важны также выбор носителя и способ приготовления катализатора, обеспечивающие высокую дисперсность наночастиц металла и их стабильность. Например, более высокая конверсия глицерина была получена для 20 мас. % Ni/CeO₂, синтезированного методом растворного горения (SCS – solution combustion synthesis), по сравнению с аналогичными системами, приготовленными пропиткой или соосаждением, за счет образования более мелких кристаллитов никеля [1]. Кроме того, показано, что 6,8 мас. % Ni/CeO₂ (SCS с использованием мочевины) в диапазоне 0–8,7 мас. % является минимально необходимым количеством активного компонента для достижения высокой активности в паровом риформинге глицерина [2]. Целью настоящей работы является проведение сравнительного исследования никельцериевых катализаторов, приготовленных путем варьирования параметров SCS, включая тип топлива (глицин, мочевина), отношение топлива к окислителю (φ) и доступ кислорода, для парового и водяного риформинга глицерина.

В рамках исследования была синтезирована серия 30 мас. % NiO–CeO₂ систем путем варьирования соотношения топлива (глицина или мочевины) и окислителя от 0,7 до 3. Обнаружено, что некоторые свежеприготовленные образцы, в зависимости от φ , содержат фазу металлического никеля. Установлено, что ограничение доступа кислорода при накрытии стакана чашкой Петри сразу после завершения горения позволяет сохранить в образцах большее количество высокодисперсного Ni⁰ и увеличить долю аморфного NiO. Таким образом, в зависимости от выбранных параметров SCS, были получены различные состояния Ni и его взаимодействия с CeO₂, что повлияло на активность в паровом и водяном риформинге глицерина. При повышенном и пониженном отношении глицина к окислителю ($\varphi < 1$; $\varphi \geq 2$) удается избежать образования характерных для этих систем твердых растворов CeO₂(Ni²⁺) и добиться максимальной дисперсности фаз; в остальных случаях при $\varphi = 1$ –1,6 обнаружены не только крупнодисперсные (до 30 нм) фазы NiO и CeO₂, но и следовые количества CeNiO₃-перовскитоподобной фазы.

Паровой риформинг глицерина проводился в реакторе из нержавеющей стали (диаметр 10 мм, длина 50 см) с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении и температуре 520 °С. Наличие никеля в свежеприготовленных образцах позволяет исключить стадию восстановительной активации образца без потери активности и стабильности. Показано, что Ce–Ni–O системы, характеризующиеся высокой дисперсностью фаз (полученные при $\varphi < 1$ и $\varphi \geq 2$), имеют наибольшую начальную скорость образования водорода в паровом риформинге (рис. 1а). Кроме того, эти ка-

тализаторы позволяют достичь максимального выхода водорода и соотношения H_2/CO_2 , наиболее близкого к стехиометрическому соотношению (2,33) при полной реакции сдвига водяного газа.

Наиболее активная по результатам парового риформинга Ce–Ni–O система, полученная при $\varphi = 2$ с покрытием ($Ni:am-NiO:CeO_2 = 4:26:70$ мас. %; $D(CeO_2) = 9,5$ нм; $D(Ni) = 4,8$ нм), дополнительно исследовалась в водяном риформинге глицерина при 34 бар и 231 °С в прямоточном реакторе вытеснения (диаметр 8 мм, длина 20 см). Установлено, что такая Ni-содержащая система позволяет достичь выхода водорода, сравнимого с Pt/ $\gamma-Al_2O_3$ катализатором, при близкой объемной скорости (WHSV) без заметной дезактивации (рис. 1б,в). В то же время он не уступает и даже превосходит некоторые другие известные катализаторы по конверсии глицерина в газ, выходу и скорости образования водорода, а также селективности по H_2 и CO_2 .

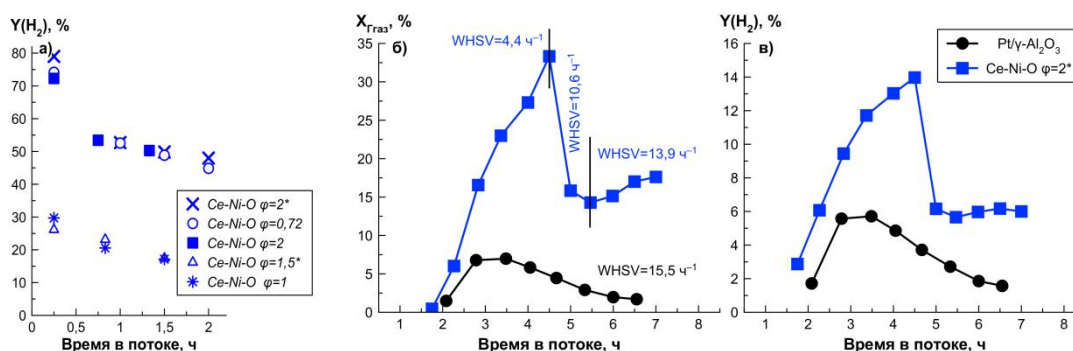


Рис. 1. Выход водорода (а, в) и конверсия глицерина в газ (б) в зависимости от времени в потоке, полученные в паровом (а) и водяном (б, в) риформинге глицерина для Ni-содержащих систем.

*Образцы получены при ограничении доступа кислорода

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22–23–20094, <https://rscf.ru/project/22-23-20094/>, дата обращения 14 мая 2023 г.) и Санкт-Петербургского научного фонда (соглашение № 26/2022 от 14 апреля 2022 г.).

Литература

- [1] Manfro R.L., da Costa A.F., Ribeiro N.F.P., Souza M.M.V.M. // Fuel Process. Technol. 2011. V. 92. Pp. 330–335.
- [2] Omarov Sh.O., Martinson K.D., Matveyeva A.N., Chebanenko M.I., Nevedomskiy V.N., Popkov V.I. // Fuel Process. Technol. 2022. V. 236. P. 107429.

СОЗДАНИЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ КОНВЕРСИИ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ

**Матвеева В.Г., Манаенков О.В., Григорьев М.Е., Сальникова К.Е.,
Михайлов С.П., Никошвили Л.Ж.**

*Тверской государственный технический университет, Россия, г. Тверь.
E-mail: matveeva@science.tver.ru.*

Одной из важных проблем, стоящих перед современной химической, фармацевтической и сельскохозяйственной промышленностью, является обеспечение, с одной стороны, роста объемов производства высококачественных продуктов, с другой стороны, сокращение воздействия на окружающую среду [1]. Кроме того, в связи с ростом энергопотребления и серьезными экологическими проблемами в настоящее время большое внимание привлекает повышение качества топлива [2-8]. Оптимальным решением является максимальное вовлечение в технологические процессы возобновляемых ресурсов, в первую очередь, растительной биомассы. Принимая во внимание как углеродно-нейтральную основу, так и концепцию безотходной экономики, в настоящее время является общепризнанным, что каталитическая валоризация возобновляемого и доступного сырья, к которому относится растительная биомасса, в устойчивую энергию, химикаты и материалы является многообещающим подходом [2]. Этанол, глицерин, янтарная, молочная и левоулиновая кислоты (ЛК), относящиеся к так называемым «соединениям-платформам», обладают огромным потенциалом для синтеза полимеров и компонентов жидких топлив. Особое место занимают фурановые соединения, такие, как фурфурол (ФФ) и 5-гидроксиметилфурфурол (ГМФ), которые могут быть получены в одну стадию из растительных полисахаридов. Также, ценным соединением, получаемым на основе ЛК, является гамма-валеролактон (ГВЛ) – основа создания так называемых «валериановых» топлив.

Процессы трансформации растительных полисахаридов, а также получения ГВЛ и фурановых соединений идут в присутствии гетерогенных катализаторов, которые для обеспечения высокой эффективности (активности и селективности) должны содержать активные центры различной природы. В рамках данной работы было показано, что бифункциональные системы (катализаторы на основе металлосодержащих частиц, иммобилизованных в порах оксидных носителей; катализаторы на основе моно- и биметаллических частиц металлов (Ru, Pd, Co, Cu), а также магнитных частиц, иммобилизованных в порах сшитых полимеров) могут быть ус-

пешно использованы в процессах трансформации растительных полисахаридов, а также таких «соединений-платформ», как ЛК и ФФ.

Так, в процессе гидронолиза целлюлозы в субкритической воде применение Ru-содержащих магнитоотделяемых катализаторов, как на основе органических (сверхсшитого полистирола), так и неорганических носителей, позволило обеспечить селективность по пропиленгликолю и этиленгликолю порядка 20 % при 100 % конверсии. При этом магнитоотделяемый полимерный катализатор характеризовался лучшей намагниченностью, а также более высокой активностью.

Биметаллические каталитические системы на основе наночастиц палладия и меди, стабилизированных в порах сверхсшитого полистирола, проявили улучшенные характеристики в реакции селективного гидрирования ФФ до фурфурилового спирта. Частицы Pd-Cu со структурой сплава наряду с высокой активностью обеспечили 100 % конверсию ФФ и селективность по целевому продукту 95.2 %.

В реакции гидрирования ЛК было установлено, что использование бифункциональных систем на основе наночастиц RuO₂, нанесенных на алюмосиликатные носители различных типов, содержащих на поверхности кислотные центры Бренстеда и Льюиса (БКЦ и ЛКЦ), позволяют синтезировать ГВЛ с выходом 100 % в мягких условиях. Однако при этом важным является сила кислотных центров: слишком высокая концентрация ЛКЦ, хотя и позволяет заметно ускорить процесс, одновременно с этим приводит к карбонизации поверхности катализатора и постепенному снижению его активности при повторном использовании. Каталитические системы на основе полимерных носителей (таких, как сверхсшитые ароматические полимеры) лишены этого недостатка. В случае полимерных катализаторов повысить активность катализатора возможно путем внедрения второго металла. Так, было показано, что Со оказывает положительное влияние на распределение рутений содержащей активной фазы в порах сверхсшитого полистирола.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-79-00009).

Литература

- [1] Yang Z. et al. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2017. V. 5. P. 4179.
- [2] Li T. et al. // Fuel. 2020. V. 272. P. 117717.
- [3] Zhang H. et al. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2019. V. 114. P. 109296.
- [4] Hu L. et al. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2017. V. 74. P. 230.
- [5] Sudarsanam P. et al. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 8349.
- [6] Sabyrov K. et al. // J Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 12382.
- [7] Zhang Y. et al. // Fuel. 2018. V. 226. P. 204.
- [8] Chen H. et al. // Catal. Sci. Technol. 2019. V. 9. P. 4135.

СИНТЕЗ МАГНИТООТДЕЛЯЕМОГО БИОКАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ГЛЮКОЗООКСИДАЗЫ

**Матвеева В.Г., Тихонов Б.Б., Лисичкин Д.Р., Стадольникова П.Ю.,
Сульман М.Г.**

*Федеральное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Тверской государственный технический университет».*

Глюкозооксидаза (К.Ф. 1.1.3.4) – димерный флавопротеин класса оксидоредуктаз, катализирующий окисление β -D-глюкозы до D-глюконо- δ -лактона и пероксида водорода с использованием молекулярного кислорода в качестве акцептора электронов, который широко применяется в различных процессах химической технологии и аналитической химии [1]. Иммобилизация глюкозооксидазы на твердых носителях увеличивает устойчивость фермента к ингибирующим факторам, закрепляет его конформацию, а также дает возможность многократно использовать, легко отделяя его от реакционной среды. В настоящее время среди наиболее перспективных носителей для иммобилизации ферментов выделяют носители, обладающие магнитными свойствами, легко отделяемые практически без потерь от реакционной среды с помощью постоянного магнита.

В работе был синтезирован биокатализатор на основе глюкозооксидазы и магнитных наночастиц F_3O_4 , модифицированных хитозаном и триполифосфатом натрия и изучены его каталитические свойства. Для синтеза наночастиц смешивали 15 мл раствора $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (2,162 г в 15 мл дистиллированной воды) и 15 мл раствора $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (0,792 г в 15 мл дистиллированной воды) в стеклянном реакторе объемом с рубашкой, оборудованном обратным холодильником, входом для подачи аммиака водного и магнитной мешалкой. Смесь перемешивали 15 минут со скоростью 400 мин⁻¹, после чего температуру в реакторе повышали до 65 °С, перемешивали ее еще 15 минут, после чего добавляли по каплям со скоростью 2 мл/мин 10 мл раствора аммиака водного. После окончания дозирования реакцию проводили в течение еще 15 мин. Далее в смесь добавляли 10 мл раствора хитозана (0,01-0,2 г в 10 мл 2Н уксусной кислоты) и перемешивали ее в течение 15 минут. По окончании реакции частицы извлекали с использованием постоянного магнита и несколько раз промывали дистиллированной водой. Для сшивки хитозана на поверхности магнитных частиц их выдерживали в течение 1 часа в растворе триполифосфата натрия (0,05 г в 50 мл дистиллированной воды), после чего частицы снова несколько раз промывали дистиллированной водой, извлекали с использованием постоянного магнита и высушивали на воздухе.

Для иммобилизации глюкозооксидазы на синтезированных магнитных частицах 0,25 г высушенных до постоянной массы частиц выдерживали в течение 12 часов в смеси, содержащей 0,1 г карбодиимида, 0,04 г N-гидроксисукцинимиды и 10 мг глюкозооксидазы. Синтезированный биокатализатор несколько раз промывали дистиллированной водой, извлекали с использованием постоянного магнита и высушивали на воздухе.

Активность и стабильность синтезированного биокатализатора исследовалась в реакции окисления D-глюкозы до D-глюконолактона в термостатируемом стеклянном реакторе при постоянном перемешивании (300 мин^{-1}) при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 60 минут с периодическим отбором пробы из реакционной смеси. Показателем активности глюкозооксидазы является количество образующегося пероксида водорода (эквивалентно прореагировавшей D-глюкозы) в реакционной смеси. Содержание пероксида водорода определялось иодометрически по фотометрированию образующегося синего комплекса йод-крахмал [2].

Были проведены эксперименты по варьированию начальной концентрации D-глюкозы от 2,2 до 22 ммоль/л. Ход реакции в виде зависимости концентрации пероксида водорода от времени для свободной и иммобилизованной форм глюкозооксидазы представлен на Рис. 1 и 2, соответственно.

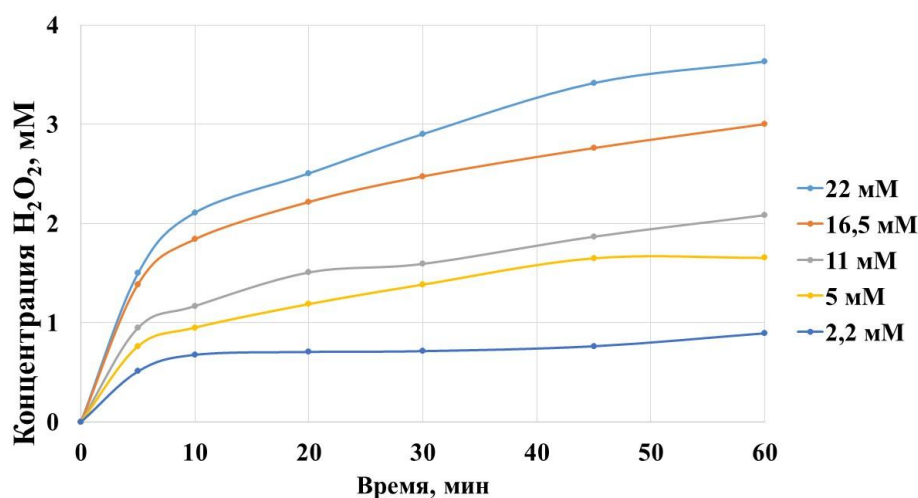


Рис. 1. Изменение концентрации пероксида водорода в реакционной смеси при различных начальных концентрациях D-глюкозы для свободной формы глюкозооксидазы

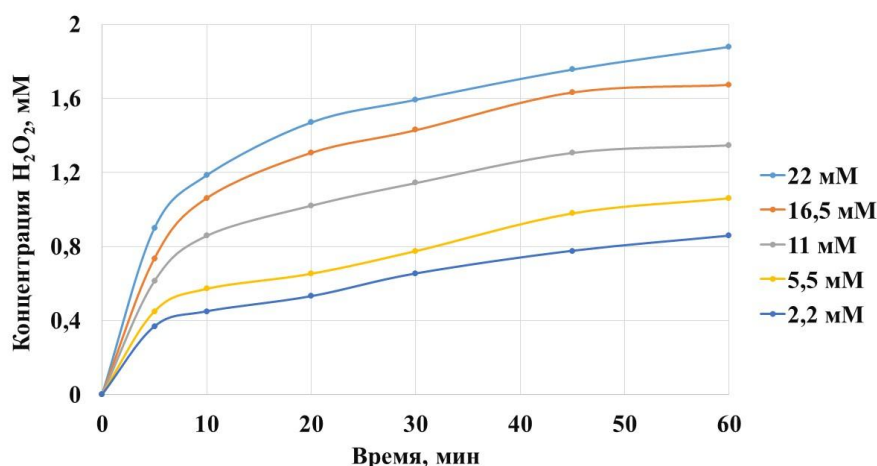


Рис. 2. Изменение концентрации пероксида водорода в реакционной смеси при различных начальных концентрациях D-глюкозы для иммобилизованной формы глюкозооксидазы

Из рисунков 1 и 2 видно, что глюкозооксидаза, иммобилизованная на магнитных частицах, обладает несколько меньшей активностью, по сравнению с ее свободной формой, что связано прежде всего с гетерогенизацией процесса, а также с потерями фермента во время иммобилизации. Однако иммобилизация позволяет легко отделить фермент от реакционной среды и использовать его многократно компенсирует потерю активности при однократном использовании. По полученным данным были рассчитаны кинетические параметры биокатализатора: активность A – 0,25 ед.ак./мг (48,3 % от активности свободной формы), предельная скорость реакции V_m – 0,77 ммоль/л·с (51,9 %); константа Михаэлиса K_M – 2,34 ммоль/л (123 %).

Синтезированный биокатализатор может быть использован для определения концентрации D-глюкозы в биологических жидкостях и промышленного получения D-глюконовой кислоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № 075-15-2022-1232).

Литература

- [1] Bankar S.B., Bule M.V., Singhal R.S., Ananthanarayan L. // Biotech. Adv. 2009. Vol. 27. P. 489–501.
- [2] Тихонов Б.Б., Стадольникова П.Ю., Сидоров А.И., Сульман М.Г. // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Химия». 2021. № 2(44). С. 18–25.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА И ДОБАВКИ АЛЮМИНИЯ НА СВОЙСТВА МЕДЬ-ЦИНКОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ CO₂ В МЕТАНОЛ

Машкин М.Ю.^{1,3}, Баткин А.М.^{2,3}, Фёдорова А.А.¹, Кустов А.Л.^{1,2,3}

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Россия, г. Москва. E-mail mikhail.y.mashkin@gmail.com.

²НИТУ МИСиС, Россия, г. Москва.

³Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Россия, г. Москва.

Метанол является важным сырьем в промышленном органическом синтезе [1], а также может быть использован как растворитель, топливная присадка, хладагент. Поскольку потребность рынка в метаноле непрерывно растет, производство его также увеличивается. Основным путем синтеза метанола в промышленности является процесс переработки синтез-газа (CO + H₂). Предложена альтернатива синтез-газу, состоящая в использовании смеси CO₂ + H₂ либо смесей CO + CO₂ + H₂. Такого рода процесс позволяет решать одновременно две задачи: синтез метанола и утилизация CO₂ за счет его вовлечения в химическую реакцию, что позволяет частично контролировать его атмосферные выбросы [2]. Поскольку CO₂ представляет собой довольно устойчивую молекулу, термодинамически гидрирование CO₂ менее энергетически выгодно, чем гидрирование CO. В связи с этим необходима разработка эффективных катализаторов процесса получения метанола и утилизации углекислого газа: интерес представляют нанесенные и соосажденные катализаторы на основе оксидов меди и цинка и увеличение их поверхности за счет применения темплатного синтеза.

В ходе работы исследовали влияние параметров синтеза и добавки оксида алюминия в состав катализатора на каталитические свойства медь-цинковых оксидных систем в реакции гидрирования CO₂. Для этого синтезировали серию оксидных систем состава $x\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}y\text{CuO-ZnO}$, где x — содержание оксида алюминия, $x = 0\text{--}25$ масс. %, y — суммарное содержание оксидов меди и цинка (Cu/Zn = 2:1 моль/моль), $y = 10\text{--}45$ масс. % для систем на основе силикагеля и 75–100 масс. % для образцов без носителя. Серию на основе силикагеля готовили по методике получения материалов семейства МСМ-41: темплатным синтезом с использованием цетилтриметиламмония бромид в качестве темплата, причем медь и цинк вводили на стадии образования силикагеля при гидролизе тетраэтоксисилана. Также был приготовлен образец сравнения, полученный нанесением металлов из водного раствора пропиткой по влагоемкости на силикагель МСМ-41, син-

тезированный по той же методике. Серию алюминийсодержащих образцов готовили с использованием плуроника P123 в качестве темплата (катализаторы без носителя) по методике, аналогичной методике синтеза материалов семейства SBA-15. Серию образцов, полученных соосаждением без темплата, получали осаждением из раствора нитратов алюминия, меди и цинка, в качестве осадителя использовали карбонат аммония. Также был приготовлен образец сравнения, полученный соосаждением аммиаком.

Полученные системы изучили в каталитической реакции гидрирования CO_2 с получением метанола (Рис. 1), а также исследовали их физико-химические свойства методами низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, РФА, СЭМ, РСМА и др.

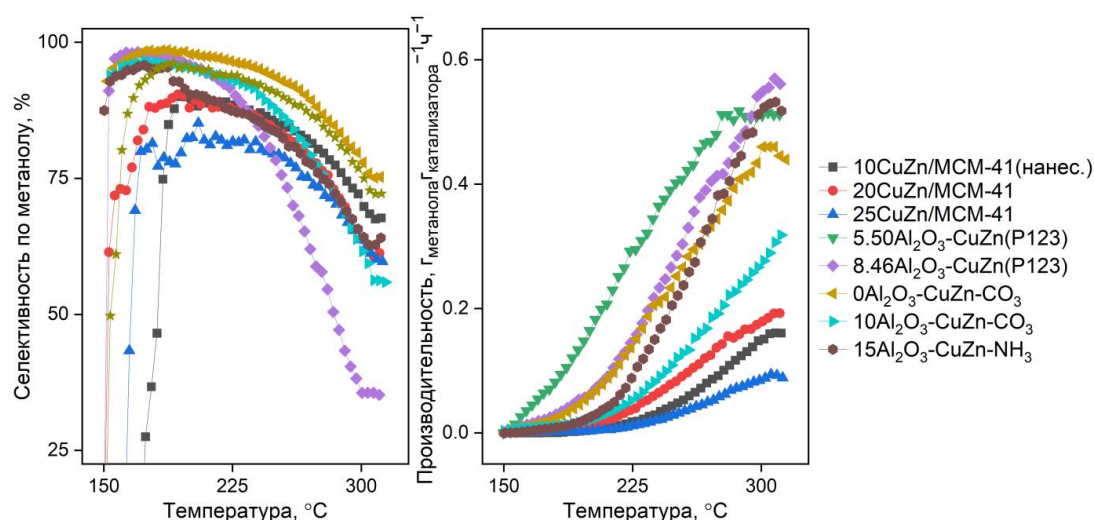


Рис. 1. Каталитические свойства избранных образцов

Наиболее активными являются образцы, синтезированные с использованием в качестве темплата плуроника P123, содержащие небольшие количества оксида алюминия, причем образец, содержащий 5.5 масс. % оксида алюминия, оказался более активным, чем содержащий 2.68 % Al_2O_3 . Следующим по активности оказался образец, также содержащий 2.68 масс. % Al_2O_3 , полученный соосаждением с использованием карбоната аммония. На образцах $2.68\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuZn-CO}_3$, $2.68\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuZn(P123)}$, $8.46\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuZn(P123)}$ достигнута селективность по метанолу свыше 95 %. Наиболее эффективный образец показал производительность $0.51 \Gamma_{\text{метанола}} \Gamma_{\text{катализатор}}^{-1} \text{ч}^{-1}$ при температурах 280–320 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект No 20-73-10106).

Литература

- [1] Soltanali S., Darian J.T. // Microporous and Mesoporous Materials. 2019. V. 286. Pp. 169–175.
- [2] Aresta M., Dibenedetto A. // Dalton Transactions. 2007. V. 28. Pp. 2975–2992.

ВЛИЯНИЕ ПРОМОТИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ КАЛИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА В ПРОЦЕССЕ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

Медведев А.А.^{1,3}, Бельдова Д.А.^{1,3}, Машкин М.Ю.¹, Кустов А.Л.^{1,2,3}

¹*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, г. Москва.*

E-mail: artom.medvedev@yandex.ru.

²*НИТУ МИСИС, Россия, г. Москва.*

³*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Россия, г. Москва.*

В настоящее время человечество в основном полагается на ископаемые энергоносители и источники органического сырья, и из-за увеличения численности населения спрос на энергию растет [1]. Наряду с проблемой источников энергии встает проблема загрязнения окружающей среды и, в частности, проблема утилизации углеродных отходов. Поэтому задача состоит в том, чтобы решить, как превратить отходы углеродных материалов в источники ценных веществ. Газификация лигнина с помощью CO_2 , например, обеспечивает дополнительный источник ценного монооксида углерода, используемого в крупномасштабном синтезе метанола, диметилового эфира и т.д., и одновременно использует CO_2 , превращая его в монооксид углерода, метан или более сложные продукты [2, 3]. Дополнительным преимуществом использования лигнина является то, что его вовлечение в химические превращения может частично решить проблему его утилизации [4–6].

В этой работе мы стремились найти и прояснить синергетические каталитические эффекты, соединений калия совместно с соединениями железа, кобальта или никеля. Для выявления поведения таких систем были подготовлены серии с различным содержанием калия (0.5; 1; 3 масс. %) при фиксированном содержании второго металла 5 масс. %. Для определения фазового и поверхностного состава материалов применялись следующие физико-химические методы: SEM, TEM, EDX, XRD. Также проводилась оценка каталитической активности полученных систем в процессе углекислотной конверсии лигнина с оценкой выхода монооксида углерода по CO_2 и углеродному материалу.

Исследование каталитических материалов на основе гидролизного лигнина для реакции газификации с CO_2 показало значительное увеличение конверсии CO_2 при нанесении переходного металла на поверхность вместе с калием, причем чем больше калия, тем выше конверсия. Итак, был выяв-

лен оптимальный состав: 3 масс. % К и 5 масс. % Со является оптимальным каталитическим материалом для газификации гидролизного лигнина с помощью CO_2 .

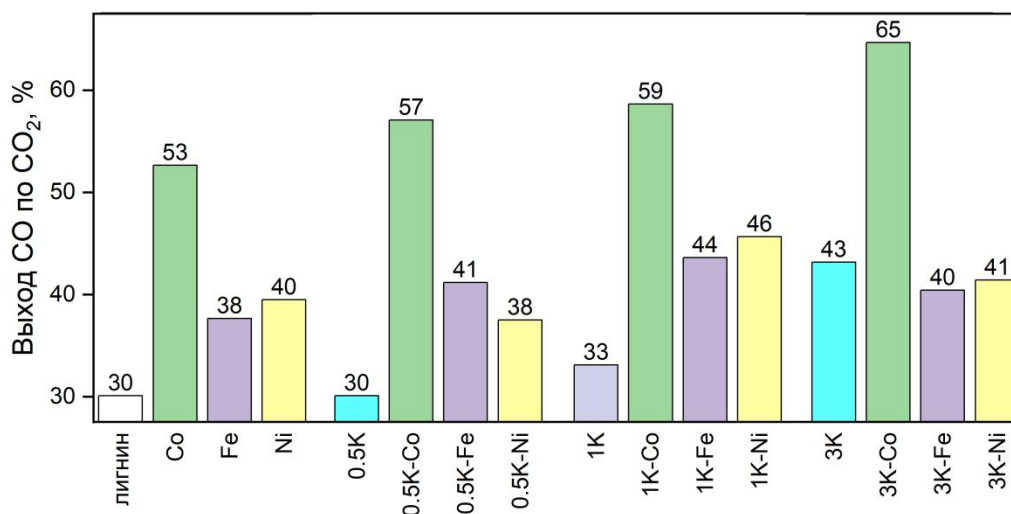


Рис. 1. Выход монооксида углерода по CO_2 в рассматриваемом процессе для исходного гидролизного лигнина и материалов, синтезированных на его основе

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования (мега-грант 075-15-2021-591).

Литература

- [1] Akbarian A. et al. Challenges and opportunities of lignocellulosic biomass gasification in the path of circular bioeconomy // *Bioresource Technology.*, 2022. Vol. 362, P. 127774.
- [2] Evdokimenko N.D. et al. Zn Doping Effect on the Performance of Fe-Based Catalysts for the Hydrogenation of CO_2 to Light Hydrocarbons. 2022. P. 1–14.
- [3] Evdokimenko N. et al. Sponge-like CoNi Catalysts Synthesized by Combustion of Reactive Solutions: Stability and Performance for CO_2 Hydrogenation // *Materials.* 2022. Vol. 15, № 15. P. 5129.
- [4] Leybo D. et al. Ball-Milled Processed, Selective Fe/h-BN Nanocatalysts for CO_2 Hydrogenation // *ACS Applied Nano Materials.* American Chemical Society, 2022. Vol. 5, № 11. P. 16475–16488.
- [5] Kustov L.M., Kustov A.L., Salmi T. Processing of lignocellulosic polymer wastes using microwave irradiation // *Mendeleev Communications.*, 2022. Vol. 32, № 1. P. 1–8.
- [6] Kustov L.M. et al. Dry reforming of lignin: the effect of impregnation with iron // *Mendeleev Communications.* 2021. Vol. 31, № 3. P. 376–378.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФЕРРИТА НИКЕЛЯ

Мещерякова А.А.¹, Титов С.А.¹, Томина Е.В.^{1,2}

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Россия, г. Воронеж. E-mail: mescheryakova_aa@vsu.ru.

²ФГБОУ ВО Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, Россия, г. Воронеж.

Среди антропогенных воздействий на окружающую среду существенную роль играет загрязнение водоемов неочищенными стоками промышленного и сельскохозяйственного производств. Одним из наиболее опасных загрязнителей является 2,4-динитрофенол (ДНФ), часто используемый в качестве антисептика и прекурсора для производства красителей. Самым перспективным методом очистки является разложение динитропроизводных фенола до нетоксичных веществ с применением эффективных катализаторов в водной среде. В настоящее время имеется значительное количество литературных данных по исследованию каталитической активности в таких процессах наноразмерных ферритов со структурой шпинели [1]. В качестве окислителя часто используется пероксид водорода, являющийся экологически чистым и удобным в применении окислителем. Однако его окислительный потенциал недостаточен для разложения многих устойчивых загрязнителей, в связи с чем возникает необходимость активации окислительной способности пероксида водорода. Гетерогенное окисление, протекающее по механизму фентоноподобного процесса, представляется наиболее успешным вариантом осуществления окислительной деструкции поллютантов.

В настоящей работе тестировались каталитические свойства NiFe_2O_4 , являющегося известным магнитомягким материалом [2]. Наноразмерный феррит никеля синтезировали методом растворного горения. Каталитическую активность NiFe_2O_4 исследовали в реакции окислительной деструкции ДНФ при естественном освещении и при УФ-облучении, в качестве окислителя применялся пероксид водорода.

Из рис. 1 видно, что при естественном освещении разложение ДНФ незначительно. При УФ-облучении фотокаталитическая активность наноразмерного феррита никеля усиливается. Спустя 150 мин после начала реакции окислительной деструкции ДНФ его концентрация в растворе уменьшается в 21 раз.

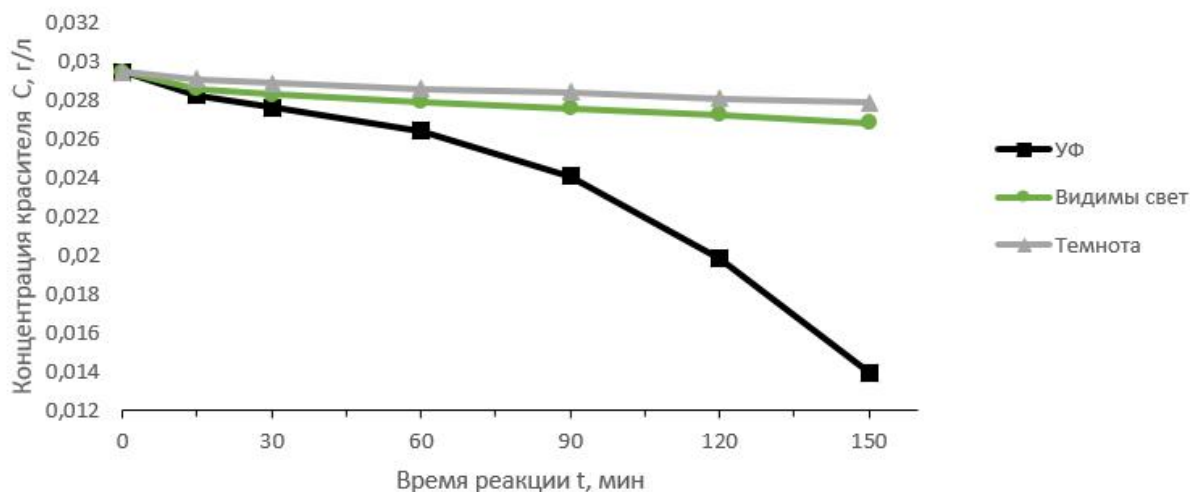


Рис. 1. Кинетические кривые реакции деструкции ДНФ при воздействии УФ-облучения, видимого света и в темноте

Полученные результаты, подтверждающие высокую степень разложения органического поллютанта в фентоноподобной реакции с использованием в качестве катализатора разложения пероксида водорода наноразмерного NiFe_2O_4 , могут быть полезны для разработки композитных материалов для процессов очистки сточных вод различных предприятий, применяющих в производственных циклах органические красители.

Литература

- [1] Spinel ferrites (MFe_2O_4): Synthesis, improvement and catalytic application in environment and energy field / Н. Qin [et al.] // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2021. Vol. 294. P. 102486.
- [2] Effects of annealing temperature variation on the evolution of structural and magnetic properties of NiFe_2O_4 nanoparticles synthesized by starch-assisted sol-gel auto-combustion method / Havlica Ja. [et al.] // *J. of Magnetism and Magnetic Mat.* 2015. Vol. 394. P. 439–447.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРЯМОМ СИНТЕЗЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

**Миленькая Е.А., Белых Л.Б., Стеренчук Т.П., Скрипов Н.И.,
Корнаухова Т.А., Шмидт Ф.К.**

Иркутский государственный университет, Россия, г. Иркутск.

E-mail: belykh@chem.isu.ru.

Пероксид водорода относится к ста важнейшим химическим соединениям. Являясь высокоэффективным и экологически безопасным окислителем, он находит широкое применение в различных сферах: в целлюлозно-бумажной и текстильной промышленности, в производстве синтетических моющих средств, получении оксида пропилена и электронной промышленности. Основной промышленный способ получения H_2O_2 – антрахиноновый метод, удовлетворяет возросший мировой спрос на пероксид водорода. Но H_2O_2 по-прежнему является довольно дорогостоящим соединением. Прямой синтез пероксида водорода из H_2 и O_2 рассматривается как один из альтернативных методов промышленному процессу автоокисления антрахинона. Однако до настоящего времени он остается вызовом научному сообществу из-за низкой селективности и/или активности большинства палладийсодержащих катализаторов.

В докладе представлены результаты исследования свойств палладиевых катализаторов, модифицированных элементарным фосфором, в прямом синтезе H_2O_2 в мягких условиях при варьировании отношения P:Pd, массового содержания Pd и метода нанесения Pd-P частиц на цеолитный носитель Na-ZSM-5. Обнаружен промотирующий эффект фосфора на активность и селективность Pd катализаторов в прямом синтезе. Введение фосфора в состав Pd катализаторов, наряду с кислотным ингибитором, практически в 4.5 раза повышает их активность: с 76 моль H_2O_2 (кг_{Pd}·ч)⁻¹ (P:Pd = 0) до 336 моль H_2O_2 (кг_{Pd}·ч)⁻¹ (P:Pd = 1). Селективность по H_2O_2 увеличивается от 23 % для немодифицированного катализатора Pd/Na-ZSM-5 до 46-49% для катализаторов Pd-nP/Na-ZSM-5.

Снижение селективности в прямом синтезе обусловлено протеканием трех побочных реакций: гидрированием H_2O_2 , разложением H_2O_2 и образованием H_2O из H_2 и O_2 . На примере модельных экспериментов показано, что фосфор оказывает противоположное действие на активность катализаторов в гидрировании и разложении H_2O_2 : ингибирует разложение H_2O_2 в атмосфере азота, но несколько ускоряет его гидрирование.

Для экспериментального обоснования причин промотирующего действия фосфора на свойства палладиевых катализаторов в прямом синтезе

H_2O_2 проведено исследование природы Pd-P частиц совокупностью методов: ПЭМ ВР, РФА, РФЭС, ИСР.

По данным ИСР, РФА, и ПЭМ ВР фосфор входит в состав катализаторов, образуя твердые растворы с палладием. Формирование катализаторов в присутствии элементарного фосфора повышает дисперсность палладиевых частиц и изменяет состояние поверхностного слоя. Согласно ПЭМ снимкам, размер палладийсодержащих частиц уменьшается от 34.2 ± 13.7 нм (1%Pd/ZSM-5) до 9.2 ± 1.8 нм (3%Pd-0.3P/ZSM-5(1)) или 9.6 ± 1.9 нм 3%Pd-1P/ZSM-5 (рис. 1).

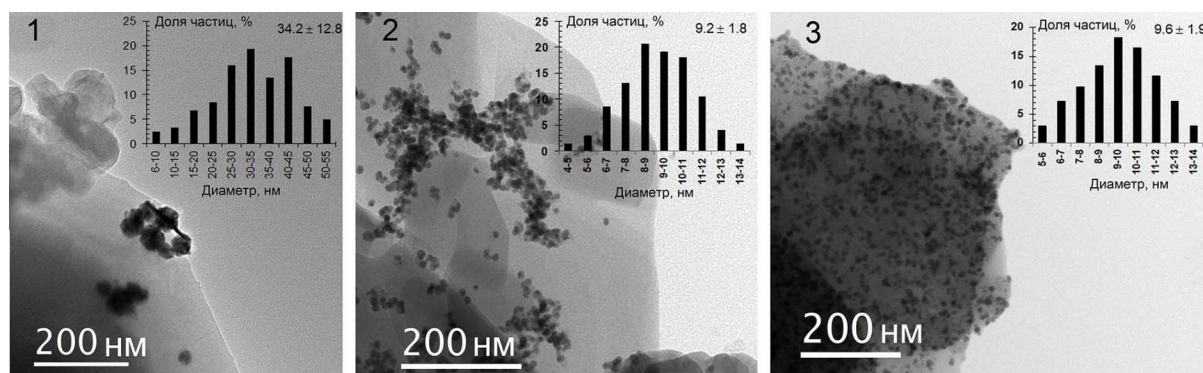


Рис. 1. ПЭМ снимки катализаторов: 1%Pd/ZSM-5 (1), 3%Pd-0.3P/ZSM-5(2), 3%Pd-1P/ZSM-5 (3)

По данным РФЭС, на поверхности Pd-P частиц катализатора Pd-0.3P/ZSM-5 из трех химических форм Pd (Pd^0 , Pd^{2+} и Pd^{d+}) преобладают две: Pd^0 ($E_{\text{св.}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 335.4$ эВ) и Pd^{d+} ($0 < d < 2$, $E_{\text{св.}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 336.6$ эВ). Они присутствуют в эквимольных соотношениях. Из-за легкости окисления фосфидов и небольшой концентрации фосфора на поверхности Pd-P частиц он находится в окисленном состоянии в виде H_2PO_3^- ($E_{\text{св.}}(\text{P}2p_{3/2}) = 133.8$ эВ) и PO_4^{3-} ($E_{\text{св.}}(\text{P}2p_{3/2}) = 135.2$ эВ эВ). С ростом исходного отношения P: Pd от 0.3 до 1.0 поверхностная концентрация фосфат и фосфит-ионов возрастает в три раза.

Таким образом, поверхностные фосфат- и фосфит-анионов ингибируют один из побочных процессов – разложение H_2O_2 . Уменьшение растворимости водорода в твердых растворах фосфора с палладием замедляет образование H_2O вместо H_2O_2 . Присутствие в поверхностном слое палладия в электронодефицитном состоянии затрудняет хемосорбцию молекулы O_2 . Совокупность этих факторов объясняет причины промотирующего действия фосфора на свойства палладиевых катализаторов в прямом синтезе H_2O_2 .

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00836, <https://rscf.ru/project/22-23-00836/> с использованием оборудования центров коллективного пользования: ЦКП АО ИГУ.

СОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ОТ ТОКСИЧНЫХ ПРИМЕСЕЙ

Милютин В.В., Некрасова Н.А., Каптаков В.О.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Россия, г. Москва, vmilyutin@mail.ru.

В процессе производственной и любой иной другой деятельности происходит образование значительных количеств сточных вод, представляющих высокую опасность для человека и окружающей среды. Основными токсикантами, содержащимися в сточных водах являются тяжелые металлы, органические соединения (нефтепродукты, поверхностно-активные вещества, красители; пестициды и др.), а также радиоактивные элементы, как природного, так и техногенного происхождения (радионуклиды урана, тория, радия, цезия, стронция, плутония и др.)

В зависимости от фазово-дисперсного состояния примесей в водных растворах используются различные физико-химические методы очистки сточных вод: осадительные, сорбционные, мембранные. Выбор наиболее эффективного способа очистки зависит от химического состава стоков, требований к качеству очистки, а также от экономических факторов.

Одним из наиболее эффективных способов удаления примесей из растворов является сорбционный метод, основанный на процессах физической адсорбции или ионного обмена. Метод физической адсорбции используется для очистки от коллоидных и молекулярных форм примесей. В качестве адсорбентов обычно используют материалы с высокой удельной поверхностью и развитой системой пор (активные угли, силикагели, полимерные адсорбенты, природные и синтетические алюмосиликаты и др.).

При очистке сточных вод методом ионного обмена в качестве ионитов используются органические ионообменные смолы и неорганические сорбенты. Органические ионообменные смолы используются, в основном для извлечения многозарядных ионов цветных, редкоземельных и радиоактивных элементов.

В качестве неорганических сорбентов используют, в основном природные и синтетические алюмосиликаты (глины, цеолиты), оксигидраты переходных металлов (железа, марганца, титана, циркония и др.), фосфаты титана и циркония, смешанные ферроцианиды переходных металлов, углеродные материалы. Неорганические сорбенты, в отличие от органических ионообменных смол, обладают высокой химической, термической и радиационной стойкостью, а также повышенной, по сравнению с органическими ионитами, селективностью к определенным ионам.

Наибольшее применение неорганические сорбенты нашли для извлечения долгоживущих радионуклидов цезия и стронция. Углеродные материалы (активированные угли, волокна, графенсодержащие материалы) способны к эффективной сорбции радионуклидов кобальта, РЗЭ, плутония.

Таким образом, сорбционные методы позволяют проводить эффективную очистку техногенных сточных и природных вод различного химического состава от широкого спектра токсичных примесей.

ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРЯМОГОННОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА ТИПА ZSM-5

Мирзалиева С.Э.¹, Ахмедова Н.Ф.¹, Мамедова А.З.², Мамедов С.Э.¹

¹Бакинский Государственный Университет, Азербайджан, Баку.

²Азербайджанский Университет Нефти и газа, Баку.

E-mail: nargiz.akhmedova19@gmail.com.

Для производства экологически чистых моторных топлив необходимо уменьшение содержания в них ароматических углеводородов (не более 30 %), увеличение содержания изопарафиновых углеводородов и снижение содержания бензола до 1,0 %. Для этого необходим катализатор, обладающий более высокой изомеризирующей активностью и способный работать стабильно в процессе безводородного облагораживания прямогонной бензиновой фракции. Используя уникальные свойства среднепористого цеолита типа ZSM-5, возможно достичь поставленной цели.

Цель работы – исследование влияния модификации цеолита ZSM-5 церием и цирконием на его свойства в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции.

Катализаторы готовили на основе цеолита ZSM-5 с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 61$.

Катализаторы, модифицированные Ce и Zr, получали методом пропитки с использованием водных растворов нитратов соответствующих металлов. Содержание модификаторов в катализаторах составляло 1,0–5,0 мас.%. Эксперименты проводили на проточной установке в диапазоне температур 350–430 °С и объемной скорости подачи сырья 1,0–2,0 ч⁻¹.

В качестве сырья использовали прямогонную бензиновую фракцию с Бакинского НПЗ «Азерияг». Углеводородный состав бензиновой фрак-

ции был следующий (мас.%): парафиновые – 28,3; изопарафиновые – 29,5; нафтеновые – 33,4; ароматические – 8,8 (октановое число 58).

Известно, что немодифицированный ZSM-5 проявляет высокую крекирующую и ароматизирующую активность. Увеличение температуры реакции с 350 °С до 430 °С приводит к снижению выхода жидких продуктов с 70,6 % до 60,1 % и возрастанию выхода ароматических углеводородов до 16,7 %. Содержание ароматических углеводородов возрастает незначительно (всего на 2,0–2,5 %). Модифицирование HZSM-5 церием в количестве 3,0 мас. % существенно увеличивает его изомеризующую активность. Наибольшее содержание изопарафиновых углеводородов (37,6 %) наблюдается при 380 °С. Содержание ароматических углеводородов при этом возрастает до 25,2 %, а октановое число – до 82,4 (по исследовательскому методу).

Модифицирование монометаллического катализатора 3%Ce/HZSM-5 цирконием в количестве до 1,0 мас. % благоприятно влияет на содержание изопарафиновых углеводородов. При оптимальной температуре 380 °С содержание изопарафиновых углеводородов в катализате возрастает до 43,1 %. При этой температуре выход жидких продуктов и содержание ароматических углеводородов составляет соответственно 77,8 % и 26,8 %. Содержание бензола составляет 0,6–0,8 %. Октановое число катализата возрастает до 86,5.

Сопоставление каталитических и кислотных свойств полученных катализаторов указывает на участие в превращении н-парафиновых в изопарафиновые и нафтеновых углеводороды в ароматические углеводороды металлических центров и определённого соотношения кислотных центров различной природы. Более высокую изомеризующую активность проявляет катализатор 1,0%Zr 3%Ce/HZSM-5, обладающий более высокой концентрацией средних кислотных центров.

В результате проведенных исследований были сделаны следующие выводы:

- 1) При модификации цеолита HZSM-5 церием и цирконием значительная часть сильнокислотных центров превращается в слабо- и среднекислотные, а также изменяется его гидро-дегидрирующая функции, что приводит к установлению оптимального соотношения разных типов кислотных и металлических центров.
- 2) Введение 3 % церия и 1 % циркония в состав цеолита HZSM-5 позволяет повышать селективность процесса изомеризации н-парафиновых и дегидрирования нафтеновых углеводородов в ароматические углеводороды и тем самым повысить октановое число катализатора до 86,5.

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ И ШУНГИТА В МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ СЕРОДОДОРОДНОЙ КОРРОЗИИ И ТВЕРДЫХ СМАЗКАХ

Митрофанов А.С., Сырбу С.А.

*ФГБОУ ВО «Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России,
Россия, г. Иваново. E-mail: mitart1992@mail.ru.*

В настоящее время, как и прежде, в нефтегазовой отрасли промышленности достаточно остро стоит вопрос защиты технологического оборудования от негативных последствий протекания процессов сероводородной коррозии. Коррозия является одной из основных причин выхода из строя технологического оборудования. К тому же существует проблема образования продуктов реакции, склонных самонагреваться до высоких температур при окислении, что представляет угрозу во взрывопожароопасном отношении.

В целях решения указанной проблемы для защиты внутренних стенок стальных резервуаров для хранения нефти был предложен ряд композитных покрытий, в которых в качестве матрицы использовалась полимочевина, а в качестве наполнителей диоксид титана (кристаллической модификации рутила) в смесях с активированным углем марки БАУ-А и шунгитом. Следует отметить, что в одном случае использовалась механическая смесь наполнителей, в другом – смесь, обработанная ультразвуком.

Для оценки защитной эффективности разработанных покрытий был проведен эксперимент по методике, предложенной в работе [1]. Образцы стали марки «Сталь 3», покрытые защитными пленками, в течение 78 суток экспонировали в лабораторной установке, имитирующей паровоздушное пространство резервуара для хранения нефти, (концентрация сероводорода 2 % об.). Далее пленки исследовались при помощи электронного сканирующего микроскопа Quattro S. Анализ элементного состава представленных образцов проводился на системе энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS Thermo Fisher Scientific) для микроскопа Quattro S.

Результаты исследований показали, что покрытия с механической смесью диоксида титана и активированного угля, а также смесью диоксида титана с шунгитом, обработанной ультразвуком, выполняют защитную барьерную функцию, разделяя защищаемую поверхность и содержащее сероводород паровоздушное пространство резервуара.

Вместе с тем в ходе испытаний было установлено, что покрытия, содержащие обработанную ультразвуком смесь диоксида титана и активиро-

ванного угля, могут выполнять не только функцию барьера, но и обеспечить окислительную сероочистку паров нефти.

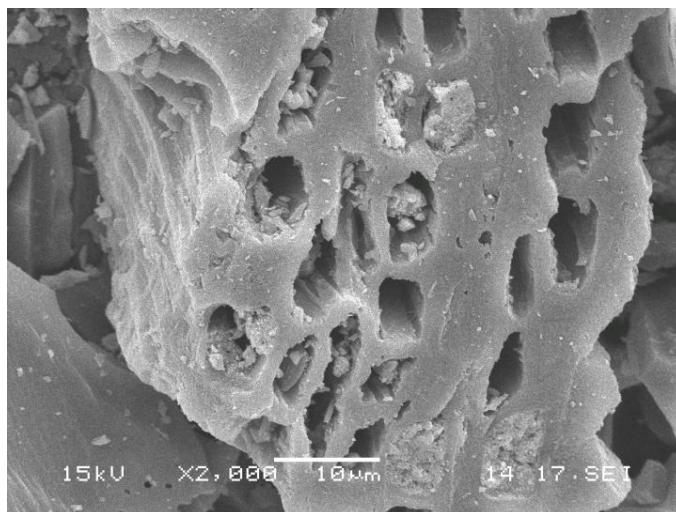


Рис. 1. SEM изображение активированного угля с внедренными в поры частицами диоксида титана

Следует отметить, что материалы на основе активированного угля и диоксида титана, а также шунгита и диоксида титана могут быть использованы в качестве твердых смазочных материалов в трибологии. Поскольку диоксид титана имеет слоистую структуру, он способен играть роль трибоактивного вещества. Его доставка в зону контакта будет осуществляться с помощью пористого активированного угля или шунгита, что облегчит процесс взаимного перемещения контактирующих металлических поверхностей. В настоящее время проводятся исследования указанных процессов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант РФФ № 23-29-00288.

Литература

- [1] Азовцев А.Г., Сырбу С.А., Таратанов Н.А. // Современные проблемы гражданской защиты. 2019. Вып. 2 (31). С. 43–47.

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СЛОЖНООКСИДНЫХ АЛЮМОЦИРКОНИЕВЫХ ПОРОШКОВ С Yb, Sm, Sr, Ca

Михаленко И.И.¹, Волков С.¹, Ильичева А.А.², Подзорова Л.И.²

¹Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы, Россия, г. Москва. Email: mikhalenko_ii@pfur.ru, 1032205274@pfur.ru.

²Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, Россия, г. Москва. E-mail: ludpodzorova@gmail.com.

Наиболее востребованная в настоящее время композитная керамика на основе оксида алюминия и диоксида циркония имеет высокую химическую и термическую стабильность в сочетании с хорошими механическими свойствами. Для стабилизации кристаллической структуры ZrO_2 используют введение ионов редкоземельных металлов, а для повышения прочности (трещиностойкости) щелочноземельных ионов.

Золь-гель синтез системы Al_2O_3 - ZrO_2 (AZ) с добавками РЗЭ и ЩЗЭ с разным соотношением A/Z и варьируемыми допантами позволяет получать мелкозернистую керамику из тонкодисперсных порошков [1]. Препараты керамики в виде сложнооксидных ксерогелей и нанопорошков, имеющих большую удельную поверхность [2], а также гибридные AZ аморфные материалы [3] можно использовать в качестве адсорбентов анионов.

Цель работы – определить влияние оксидов РЗМ (иттербий, самарий) и ЩЗМ (стронций, кальций) в составе алюмоциркониевых порошков с одинаковым мольным составом 50 % Al_2O_3 - 50 % ZrO_2 на адсорбцию из водной среды при 25 °С модельных анионов красителя метилового оранжевого и хрома (+6).

Золь-гель синтез в варианте обратного соосаждения аммиаком оксидов 50A[ZrYb(Sm)]- Sr(Ca) с количеством оксида РЗМ 1 мольн. % от ZrO_2 проводился в присутствии поливинилпирролидона в течение 1 ч при 25 °С. Осадок подвергали высушиванию с промывками водой и этанолом, сушке при 180 °С (2 ч) и прокаливанию при 950 °С (2ч).

Значения удельной поверхности и среднего диаметра частиц, рассчитанного с учетом плотности порошка, приведены в таблице.

По данным РФА оксид циркония имеет псевдокубическую модификацию (F- ZrO_2), а оксид алюминия рентгеноаморфный. Из данных таблицы видно, что удельные поверхности образцов с иттербием (серия 1–4) и средний диаметр частиц практически одинаковые. Замена Yb на Sm в AZ матрице снижает Суд и увеличивает в 1,5 раза D. Содержание оксидов Yb^{+3} и Sm^{+3} были одинаковые и составляли 1 мольн. % от ZrO_2 . По данным СЭМ частицы не сферической форм и присутствуют в виде агломератов.

Таблица.

1	Γ адсорб	$S_{\text{адс.}} \cdot 10^2 / a$	$D, \text{ м}^2$	$b_{(2)}, \%$	$b_{(7)}, \%$	$b^*, \%$	b^*/b
1	AZYb	52	23	78	75	46	0,6
2	AZYb-1Sr	49	24	22	19	28	1,5
3	AZYb-3Sr	53	23	7	4	24	6
4	AZYb-6Sr	51	24	2	1	21	21
5	AZSm	35	34	23	22	39	1,8
6	AZSm-1Sr	43	28	13	13	24	1,8
7	AZSm-1Ca	45	26	8	8	34	4,3

Значения степени извлечения красителя метилового оранжевого (МО) для исходной концентрации 50 мкмоль/л при 2-х и 7-ми дневной адсорбции (нижний индекс в скобках у b) отличаются незначительно для образцов без оксида ЦЗМ и с 1 мольным % SrO или CaO.

Замена в матрице AZ иттербия на самарий более чем в 3 раза снижает адсорбцию МО. В ряду образцов 2–3–4 с повышением количества Sr наблюдается экспоненциальное уменьшение степени извлечения МО.

Изотермы 2-х дневной адсорбции дихромат-ионов на образцах A[ZYb] и A[ZSm] имеют одинаковую форму с линейным начальным участком (Рис. 1). Рост адсорбции при $C_{\text{равн}} > 150$ мкмоль/л можно объяснить переориентацией ионов в плотном адслое.

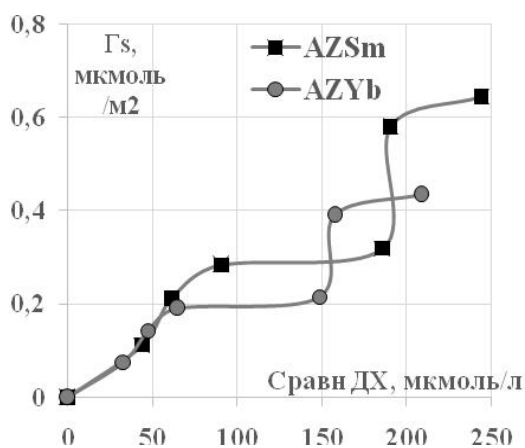


Рис. 1. Зависимость адсорбции $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ от концентрации.

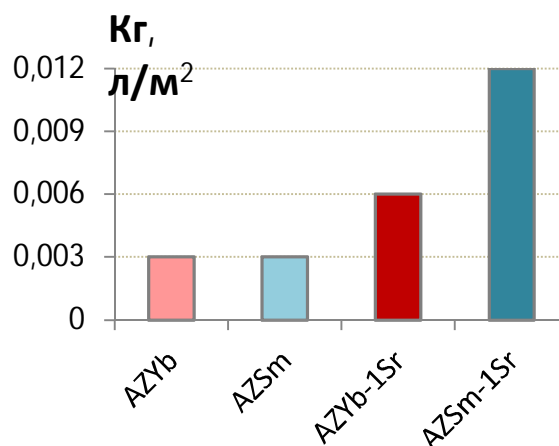


Рис. 2. Зависимость константы Генри от состава сорбента.

В присутствии оксида Sr форма изотермы адсорбции с образцом AZYb изменяется после начального линейного участка, величины адсорбции Γ_s (мкмоль/м²) резко возрастают. Влияние состава AZ сорбента на значение константы Генри иллюстрирует гистограмма (Рис. 2). Аналогичный эффект увеличения K_g в присутствии Sr^{+3} наблюдался и у образца AZSm с изменением формы изотермы.

Таким образом, адсорбционная способность нанопорошков AZYb и AZSm в отношении оксиона хрома(+6) возрастает в присутствии Sr. Этот результат отличается от ингибирования ионами ЩЗМ адсорбции MO.

В работе [2] для нанопорошков AZYb было установлен эффект активирования адсорбции красителя MO в кинетических опытах при УФ облучении – увеличение начальной скорости и предельной величины адсорбции, рассчитанных с использованием уравнения 2-го порядка.

В данной работе было проверено влияние УФ облучения в тех же условиях (10 минут экспозиции под широкополосной ртутной лампой) для равновесных адсорбционных систем с анионами MO и Cr(+6) после 7-ми и 2-х дневной адсорбции соответственно. Значения b^* и Γ^*s рассчитывали с учетом фотодеградации ионов адсорбтива в гомогенной фазе, т.е. после облучения в тех же условиях рабочих растворов. Как видно из таблицы, за исключением образца AZYb, значение b после УФ облучения возрастает особенно резко в случае образцов с ионами Sr^{+2} и Ca^{+2} , ингибирующих адсорбцию MO. Отношение b^*/b при извлечении MO приводится в таблице. Ингибирующее действие ионов Sr^{+2} и Ca^{+2} в облученных системах отсутствует, при этом, чем оно было больше, тем выше рост адсорбции MO после УФ облучения. Противоположный результат получен для адсорбции $Cr_2O_7^{2-}$: отношения констант Генри Kg^*/Kg составляют 8,3 (AZYb), 11 (AZSm), 0,5 (AZYb-1Sr) и 0,08 (AZSm-1Sr), что показывает значительную фотоактивацию в системах без добавки щелочноземельного иона. В гомогенной кислой среде возможна реакция $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$ ($E^0 = 1,23$ В). В специальном опыте было установлено отсутствие влияния УФ облучения рабочих растворов на оптическое поглощение и значения экстинкции дихромат-ионов. Кроме того, облучение порошков до контакта с раствором также не показало роста адсорбции.

В работе [4] было показано увеличение в 2 раза степени извлечения катионного красителя метиленового синего углерод-TiO₂ адсорбентом при УФ облучении. Алюмоциркониевые материалы имеют положительный заряд поверхности (дзета потенциал больше +30 мВ), поэтому они плохо адсорбируют катионы и селективны в адсорбции анионов.

Таким образом, активирующий эффект при использовании УФ облучения адсорбционных систем связан с изменением состояния адсорбируемых молекул, и это требует специального анализа с учетом природы адсорбтива и адсорбента.

Литература

- [1] Abysov Andrey M. // *Steklo I Keramika*. 2018. № 9. С. 23–35.
- [2] Вахрушев Н.Е., Михаленко И.И., Подзорова Л.И. // *Изв. Вузов. Химия и хим. технология*. 2023. **66**. № 6. С. 61–68.
- [3] Wu K., Chen Y., Ouyang Y., Lei H., Liu T. // *Environmental Science and Pollution Research*. 2018, **25**(16), P. 15390–15403.
- [4] Khan Ameena Y., Mazyck David W. // *Carbon*. 2006. 44. № 1. P. 182–184.

РАЗРАБОТКА ОКСИДНЫХ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-MnO}_x$ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ СО И САЖИ

**Михеева Н.Н., Сальников Я.Е., Грабченко М.В.,
Салаев М.А., Мамонтов Г.В.**

Томский государственный университет, Россия, г. Томск.

E-mail: natlitv93@yandex.ru.

Вследствие увеличения количества автотранспорта проблема загрязнения воздуха в городских районах сажей и СО, попадающих в воздух в результате работы дизельных и бензиновых двигателей, становится все более актуальной [1]. Длительное воздействие взвешенных в воздухе твердых частиц сажи, является причиной различных сердечно-сосудистых и легочных заболеваний, а также смертности от онкологических заболеваний [2]. До 80% случаев последнего вызвано ультрадисперсными твердыми частицами воздуха. Вредное воздействие выбросов твердых частиц сажи также распространяется на ухудшение роста растений и нарушение гомеостаза окружающей среды. Также образующаяся сажа нарушает нормальную работу двигателей из-за загрязнения выхлопных систем автотранспорта, генерации выхлопных шлейфов, блокировки труб и т.д.

Таким образом, разработка высокоэффективных методов, предотвращающих выбросы СО и сажи в воздух, является актуальной современной проблемой. Наибольший научный и практический интерес представляет каталитическое окисление СО и сажи. Использование нанесённых каталитических систем позволяет решить ряд проблем, связанных с термической стабильностью катализаторов, их сроком службы, возможностью уменьшить количество дорогостоящего активного компонента (Pt, Pd, Rh) или заменить на более дешевые без существенной потери активности и т.д.

Системы на основе оксидов церия, циркония, марганца, олова и т.д. известны как более дешевые аналоги катализаторов на основе благородных металлов [3, 4]. Их окислительно-восстановительные свойства, возможность управления структурой и термическая стабильностью делают их прекрасными кандидатами на роль носителей и катализаторов окисления СО и сажи.

Целью настоящей работы явилась разработка наноструктурированных катализаторов на основе смешанных оксидов церия, марганца и циркония для окисления СО и сажи. Катализаторы синтезировали с использованием поверхностно-активного вещества цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) в качестве структурообразующей добавки. Оксидные системы были приготовлены методом гидротермального синтеза описанного в [5],

мольное соотношение ЦТАБ:оксиды было 1:3. В качестве предшественников использовали нитраты церия (III), марганца (II) и цирконила. Помимо триоксидных систем были также синтезированы би- и монооксидные системы. К водному раствору ЦТАБ и предшественников оксидов добавлялся раствор аммиака до достижения $\text{pH} \approx 9,5$. Полученная смесь подвергалась автоклавированию при температуре $100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение суток. Затем образцы были просушены при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 16 ч, а также прокалены при $600\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 2 ч. Полученные образцы были исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофазового анализа, температурно-программированного восстановления, а также протестированы в реакции окисления СО и сажи.

На рисунке 1 представлены данные низкотемпературной адсорбции азота для полученных систем. Как видно из данных рисунка 1а, образцы CeO_2 и $\text{Ce}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_x$ характеризуются изотермой адсорбции-десорбции с петлей гистерезиса типа НЗ [6], характерного для пластинчатых (plate-like) частиц. Также для этих образцов характерно наличие крупных мезопор размером 10–50 нм (рис. 1б) и удельной поверхности 37 и $40\text{ м}^2/\text{г}$ соответственно.

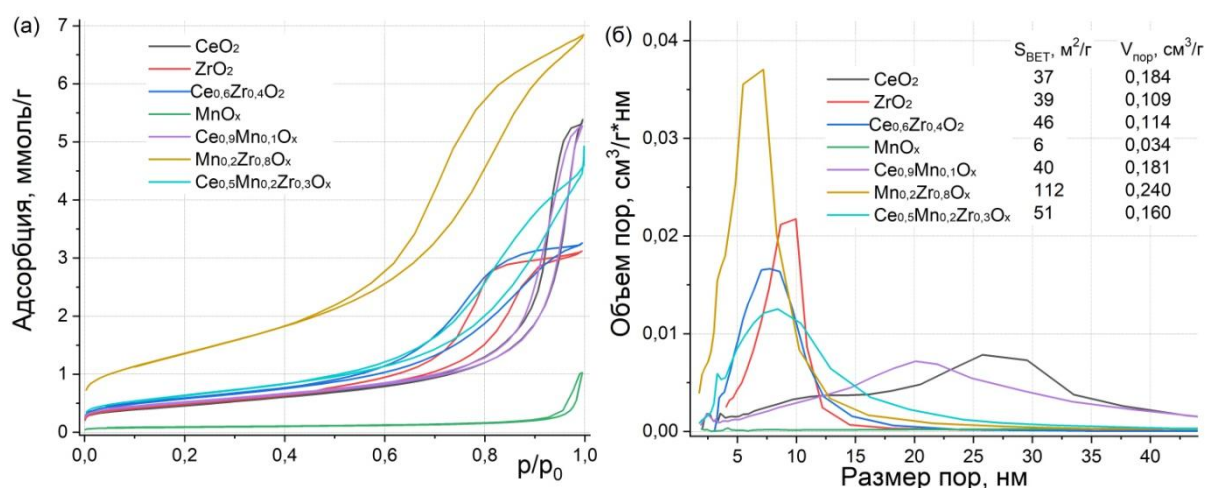


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота (а) и распределения пор по размерам (б) для полученных образцов

Полученный оксид марганца характеризуется изотермой адсорбции десорбции со слабовыраженной петлей гистерезиса (рис. 1а) и низкой удельной поверхностью ($6\text{ м}^2/\text{г}$). Образцы ZrO_2 , $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,5}\text{Mn}_{0,2}\text{Zr}_{0,3}\text{O}_x$ и $\text{Mn}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_x$ характеризуются относительно узким распределением пор по размерам (рис. 1б) и высокими значениями удельной поверхности до $112\text{ м}^2/\text{г}$.

На рисунке 2 представлены рентгенограммы би- и монооксидных систем. Как видно из данных рисунка образец MnO_x представлен фазой Mn_2O_3 , размер частиц (ОКР) для данного образца составляет 38 нм. Обра-

зец ZrO_2 состоит из фаз тетрагонального и моноклинного ZrO_2 с размером кристаллитов 15 и 21 нм соответственно.

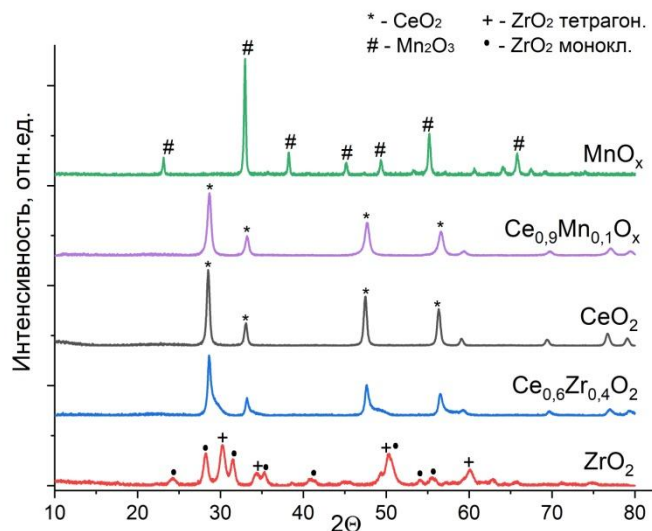


Рис. 2. Рентгенограммы полученных образцов

Для образцов CeO_2 и $Ce_{0.9}Mn_{0.1}O_x$ характерно наличие фазы кубического CeO_2 . Размер частиц для этих образцов составляет 29,9 и 16,6 нм соответственно. Образец $Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$ характеризуется наличием рефлексов фазы CeO_2 , смещенных в область более высоких углов за счет встраивания ионов Zr^{4+} в решетку оксида церия. Наличие плеча у этих рефлексов в свою очередь свидетельствует о присутствии фазы тетрагонального оксида циркония.

Таким образом были получены моно-, би- и триоксидные системы на основе оксидов церия, циркония и марганца. Использование гидротермального метода синтеза и ЦТАБ в случае би- и триоксидных систем позволяет получить структуры с 5-10 нм и относительно высокой удельной поверхностью от 37 до 112 m^2/g . Данные по результатам каталитического окисления СО и сажи будут представлены во время доклада.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 23-73-00109.

Литература

- [1] Torregrosa-Rivero V., Sánchez-Adsuar M. S., Illán-Gómez M. J. // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. № 2. P. 219.
- [2] Legutko P. et al. // *ACS Catalysis*. 2023. V. 13. №. 5. P. 3395–3418.
- [3] Gao Y. et al. // *Catalysis Surveys from Asia*. 2018. V. 22. P. 230–240.
- [4] Lee J., Theis J. R., Kyriakidou E. A. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019. V. 243. P. 397–414.
- [5] Pan C., Zhang D., Shi L. // *Journal of solid state chemistry*. 2008. V. 181. № 6. P. 1298–1306.
- [6] Thommes M. et al. // *Pure and applied chemistry*. 2015. V. 87. №. 9-10. P. 1051-1069.

УГЛЕРОД В РЕАКЦИИ $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ НА НИКЕЛЕ С НОСИТЕЛЯМИ Al_2O_3 И ZrO_2 , ПОЛУЧЕННЫМИ МЕТОДОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ

**Мурга З.В.¹, Михаленко И.И.², Фортальнова Е.А.²,
Вахрушев Н.Е.³, Подзорова Л.И.³**

¹Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина, Россия,
г. Москва. E-mail: murga-zv@rguk.ru.

²Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы, Россия,
г. Москва. E-mail: mikhalenko_ii@pfur.ru, fortalnova_ta@pfur.ru.

³Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, Россия,
г. Москва.

Перспективным направлением использования нанопорошков смешанных оксидов Al_2O_3 - ZrO_2 (AZ), как прекурсоров алюмоциркониевой керамики, является гетерогенный катализ. Термостойкость и механическая прочность AZ-носителей, возможность варьирования их состава важны для разработки активных и селективных нанесенных катализаторов. Золь-гель синтез многокомпонентных оксидных AZ-носителей с последующими стадиями высушивания и прокаливания наиболее удобен и экономичен при изготовлении AZ-носителей с оптимальными структурными и текстурными характеристиками.

Никелевые катализаторы активны в реакции $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$, ($\Delta H_{298}^0 = + 247$ кДж/моль), но в условиях высоких температур сложного процесса получения синтез газа образуются разные формы углерода, в том числе и дезактивирующие катализатор углеотложения (графит, графеновые слои). Образование углерода происходит по двум основным реакциям $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$ (1) и $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ (2) с константами равновесия, которые согласно термодинамическим расчетам [1] противоположным образом изменяются с ростом температуры (K_1 уменьшается, K_2 увеличивается). Углеродные продукты реакции УКМ - аморфный углерод, углеродные волокна, углеродные нанотрубки формируют углерод-оксидный слой.

Цель работы – приготовить и протестировать в углекислотной конверсии метана (УКМ) никелевые катализаторы с носителями Al_2O_3 (А), 65% Al_2O_3 - 35% ZrO_2 (65AZ), 35% Al_2O_3 - 65% ZrO_2 (35AZ), ZrO_2 (Z), полученными золь-гель методом в присутствии поливинилпирролидона, определить влияние носителя на активность и углеобразование.

К оксиду алюминия (указан мольный %) был добавлен циркониевый компонент (исходные вещества $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, ZrOCl_2), позволяющий увеличить удельную поверхность и пористость AZ порошков-ксерогелей (таблица). Прокаленный при 500 °С ксерогель пропитывали раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ из

расчета 5 вес. % Ni от массы носителя. После термической обработки при 400 °С в атмосфере CO₂ катализатор массой 135 мг помещался в U-образный реактор и подвергался термообработке при 750 °С в смеси CO₂+CH₄, после медленного охлаждения до 300 °С проводился каталитический опыт с подъемом температуры от 500 до 800 °С с шагом 50° в проточных условиях с анализом газовой смеси (Кристалл-2000, Ar).

Текстурные характеристики носителей были получены методом БЭТ. Катализаторы исследовали методами ТГ-ДТГ-ДСК, РФА, СЭМ, ИКС.

Из таблицы видно, что в ряду ксерогелей образцов от А до Z удельная поверхность и пористость увеличиваются в 14 раз, наиболее вероятный диаметр пор лежит в интервале 4,8- 5,8 нм, т.е. ксерогель мезопористый. После прокаливания зависимости удельной поверхности и пористости от состава изменяются противоположным образом, что нужно учитывать при нанесении активного компонента.

Увеличение S_{уд} и V_{пор} после прокаливания образцов с избытком А связано с переходом гидроксида в аморфный Al₂O₃ и удалением из него межслоевой воды. Уменьшение S_{уд} и V_{пор} образцов с избытком Z объясняется кристаллизацией ZrO₂, что подтверждено термическим анализом. На дифрактограммах прокаленных образцов 1,2 есть широкие пики неустойчивого γ-Al₂O₃, у носителей 2,3,4 имеются пики псевдокубической и моноклинной форм ZrO₂.

Таблица.

Î áðàçàõ Ni èàò-ðà ñ í î ñèòàèèì		Ðàíåíðóðà í î ñèòàèèè (AYO)				Dm, ì ã	ÏËÌ			
		180 °Ñ		500 °Ñ			800 °С		Í ₂ /ÑÌ	
		S _{òà} ì ² /ã	D _{íò} í ñ	S _{òà} ì ² /ã	D _{íò} í ñ		X _{CH4} %	X _{CO2} %	600°	800°
1	A	21	5,8	186	6	7	87	89	0,5	1,1
2	65AZ	34	4,8	181	7	3	78	90	1,0	1,1
3	35AZ	172	5,1	147	4	63	71	82	0,7	1,1
4	Z	298	5,7	79	12	185	-	-	5,1	-

Наибольшее содержание углерода после катализа длительностью 6 ч (приращение массы катализатора Dm в таблице) было у образца Ni/Z, уже при температурах выше 600 °С уголь «закупоривал» реактор.

Степень расходования CH₄ и CO₂ (X%) при 800 °С составляла от 70 до 90 %. Мольное отношение H₂/CO при 800° соответствует стехиометрии реакции УКМ и меньше при 600°, кроме Ni/Z с аномально высоким H₂/CO. Были определены экспериментальные энергии активации (Ea) образования H₂, CO и каталитического углерода (CC) из аррениуссовских зависимостей числа молей H₂, CO и n_{CC} = Dn = (n⁰_{CH4} + n⁰_{CO2}) - (n_{CH4} + n_{CO2} + n_{CO}), где n⁰ - исходное число молей реагентов, n - сумма не вступивших в реакцию и CO на выходе из реактора. Сравнение значений Ea представлено на рис. 1. Отметим, что в состав AZ керамики вводится оксид РЗМ (Ce, Y,

Yb). Установлено [2], что добавление к ZrO_2 1 молн.% Yb_2O_3 катализатор 5%Ni/65AZYb показывает рост X_{CH_4} и X_{CO_2} , значение $E_a(H_2)$ снижается в 2,5 раза, а $E_a(CO)$ в 1,7 раза. Из рис. 1 видно, что наименьшие величины E_a образования всех продуктов у Ni/AZ катализаторов, для Ni/65AZ значение $E_a(CC)$ уменьшается еще в 3 раза в области температур 650- 800°.

После катализа длительностью 6 ч поверхность образцов становится гидрофобной, что показали ИК-спектры (Nicolet 6700). Наибольшая потеря массы на термограммах наблюдается в области температур 450- 650° (термоанализатор SDT-Q6000), и она относится к удалению окислением углерода в виде углеродных нановолокон (УНВ) и нанотрубок [3].

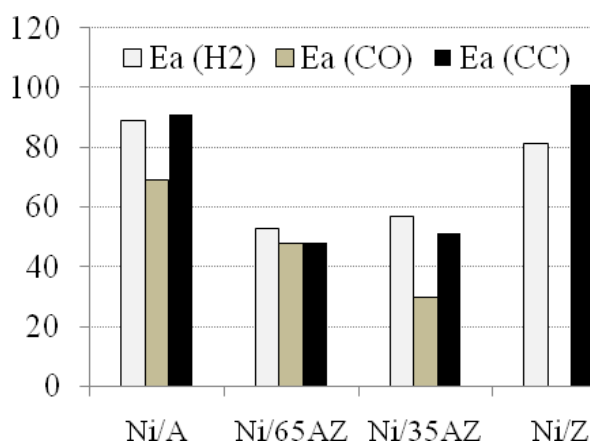


Рис. 1

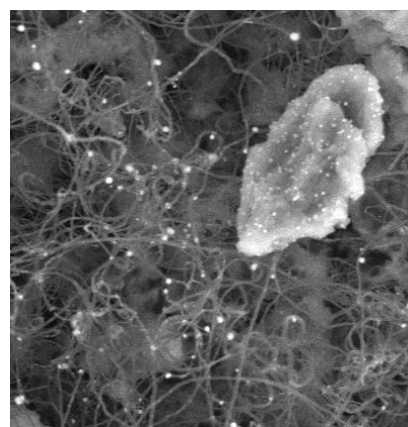


Рис. 2

Установлено [2], что добавление к ZrO_2 1 молн.% Yb_2O_3 катализатор 5%Ni/65AZYb показывает рост X_{CH_4} и X_{CO_2} , значение $E_a(H_2)$ снижается в 2,5 раза, а $E_a(CO)$ в 1,7 раза. Из рис. 1 видно, что наименьшие величины E_a образования всех продуктов у Ni/AZ катализаторов, для Ni/65AZ значение $E_a(CC)$ уменьшается еще в 3 раза в области температур 650- 800°.

После катализа длительностью 6 ч поверхность образцов становится гидрофобной, что показали ИК-спектры (Nicolet 6700). Наибольшая потеря массы на термограммах наблюдается в области температур 450- 650° (термоанализатор SDT-Q6000), и она относится к удалению окислением углерода в виде углеродных нановолокон (УНВ) и нанотрубок [3].

Данные СЭМ (Mira3, Tescan) отработанных катализаторов, демонстрируют основной тип каталитического углерода: большое количество углеродных нитей (УНВ, УНТ) с частицами Ni (рис.2). Образование 1D углерода инициируют наночастицы Ni, способные переходить с оксидного носителя на(в) УНВ и УНТ, формируя металл-С-оксидный слой с развитой поверхностью. Диаметр образующихся в условиях наших опытов волокон и трубок каталитического углерода составляет 20–50 нм, а Ni частиц до 100 нм. Редиспергирование никеля в условиях катализа связано с природой 2D углерода, как новой формы носителя, и этот фактор способствует образованию других, более активных никелевых центров реакции углекислотной конверсии метана.

Литература

- [1] Zhang J., Wang H., Dalai A. // J. Catalysis. 2007. V. 249. № 2. 300–310.
- [2] Murga Z.V., Vakhrushev N.E., Mikhailenko I.I. Advances in synthesis and complexing. VI Межд. науч. конф. РУДН. Москва, 2022. С. 398.
- [3] Charisiou N.D., Douvartsides S. et al. // Catalysis. 2019. V. 9. № 8. P. 676.

АКТИВНЫЙ УГОЛЬ НА ОСНОВЕ УГЛЕПЕКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ДЕТОКСИКАЦИИ ПОЧВ ОТ ОСТАТКОВ ГЕРБИЦИДОВ

Мухина В.М.¹, Абубикерова В.А.²

¹АО «Электростальское НПО «Неорганика», Россия, г. Электросталь.

E-mail: info@neorganika.ru.

²ФГБНУ ВНИИ фитопатологии РАН, Россия, пос. Большие Вяземы.

E-mail: bosak250@mail.ru.

Активные угли (АУ) являются важным материалом для обеспечения экологической безопасности атмосферы, гидросферы, литосферы и самого человека как главного объекта биосферы. Производство АУ стремительно расширяется во всем мире, имея устойчивый рост объемов производства 5 % в год.

В Российской Федерации также намечен серьезный прогресс возобновления крупномасштабного производства АУ на новых технических принципах с выходом на объемы до 70 тыс. тонн в год [1]. Наиболее распространенными являются в этом плане технологии получения активных углей на основе каменноугольного сырья (прежде всего Кузнецкого угольного бассейна) с использованием на стадии формования гранул методом брикетирования (таблетирования) с применением в качестве связующего каменноугольных пеков.

На лабораторной технологической линии был получен АУ марки УПК (Угольно Пековая Композиция). Технологические стадии его получения включали совместный размол шихты каменного угля марки Ж и каменноугольного пека, таблетирование на ручном прессе фирмы «Retch», дробление, высев фракции 0,5–1,5 мм, термоокисление гранул, карбонизацию и парогазовую активацию при температуре 860 °С.

Характеристики полученного активного угля марки УПК приведены в таблице 1. Там же для сравнения приведены характеристики промышленного активного угля Агросорб 1Г, который изготавливается из каменного угля марки СС с применением угольно-смоляного формования гранул [2].

Как следует из данных, приведенных в таблице 1, активный уголь, полученный по технологии УПК, имеет существенно более развитый объем микропор и лучшие адсорбционные свойства по тестовым веществам йоду и МГ, что должно обеспечить ему высокую эффективность в адсорбционных технологиях в области экологической безопасности.

Таблица 1. Характеристики активного угля

Образец	Технические показатели					
	Насыпная плотность, г/дм ³	Прочность, %	Объем пор, см ³ /г		Адсорбционная активность по	
			суммарный	микро-	йоду, %	метиленовому голубому, мг/г
УПК	420	90	0,79	0,44	75	163
Агросорб 1Г	450	75	0,82	0,20	66	150

Безусловно, самой крупнейшей областью применения АУ в будущем станет восстановление плодородия почв.

Особо значимая угроза биосфере заключается в снижении плодородия почв и полном истощении сельхозугодий в результате техногенной деятельности. Почвы сельхозугодий составляют всего 6 % суши от общей территории суши, причем почти 30 % самых плодородных почв – черноземов – принадлежит России. Учитывая, что в конце XXI века на планете будут жить более 10 млрд. человек, защите и реабилитации почв должно быть уделено первостепенное внимание. Только в РФ почв, загрязненных пестицидами свыше установленных норм, почти 50 млн. га. [1].

Вегетационные опыты по детоксикации почв проводили в условиях лаборатории искусственного климата (ЛИК) в ВНИИ фитопатологии РАН с использованием в качестве тест-растения подсолнечника; в качестве гербицида был взят гербицид Зингер СП, широко применяемый в растениеводстве России и являющимся довольно персистентным веществом. Результаты тестирования АУ УПК в сравнении с Агросорбом 1Г приведены в таблице 2.

Таблица 2. Эффективность активных углей по детоксикации гербицида Зингер, СП в условиях вегетационного опыта, дерново-подзолистая почва, тест-растение – подсолнечник

Наименование угля	Доза препарата Зингер, СП, г/га	Доза угля, кг/га	Масса тест-растений по повторностям, г				Среднее значение массы, г	Снижение массы к контролю, %
			I	II	III	IV		
УПК	1,5	400	8,7	9,1	9,6	8,8	9,05	13,0
Агросорб 1Г	1,5	400	5,5	5,8	4,1	4,7	5,03	51,7

Как следует из результатов, приведенных в таблице 2, новый активный уголь УПК в 3 раза эффективнее в сохранении урожая тест-культуры подсолнечника, чем Агросорб 1Г. Это обусловлено его сбалансированной пористой структурой: высоким объемом микропор, обеспечивающим высокую сорбционную активность и достаточным объемом макропор, обеспечивающим хорошую кинетику поглощения.

Таким образом, полученные положительные результаты по детоксикации почв сельхозугодий могут быть использованы при реализации Федерального закона от 03.08.2018 № 280-ФЗ «Об органической продукции и о внесении изменений в отдельные законодательные акты РФ».

Литература

- [1] Мухин В.М., Королев Н.В. // Теоретическая и прикладная экология. 2021. № 4. С. 207–214.
- [2] Мухин В.М., А.В. Тарасов, В.Н. Клушин Активные угли России. М.: Metallurgia, 2000. 352 с.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ $\text{Mo}_2\text{C}/\text{УНТ}$ В РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Мячина М.А., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия,
г. Москва. E-mail: miachina.m.a.@mustr.ru.*

Электрохимическое восстановление кислорода является одной из лимитирующих реакций в различных электрохимических устройствах, включая низкотемпературные топливные элементы. Среди предложенных каталитических систем для этой реакции можно выделить композиционный материал на основе карбида молибдена и углеродных нанотрубок ($\text{Mo}_2\text{C}/\text{УНТ}$) [1].

В данной работе катализатор $\text{Mo}_2\text{C}/\text{УНТ}$ был получен золь-гель методом с использованием дисперсий молибденовых синей и коммерческих углеродных нанотрубок. Содержание карбида молибдена в образце составляло 27 % масс., удельная поверхность, определенная методом БЭТ, – $135 \text{ м}^2/\text{г}$.

Образцы $\text{Mo}_2\text{C}/\text{УНТ}$ и УНТ были испытаны в реакции электрохимического восстановления кислорода в кислотном и щелочном электролите. Было определено, что в щелочном электролите величина поляризационной ёмкости $\text{Mo}_2\text{C}/\text{УНТ}$ составляет 35 Кл/г, а в случае кислотного электролита – 62 Кл/г. На поляризационных кривых в щелочном электролите, представленных на рисунке 1, наблюдается 2-х электронное восстановление кислорода через промежуточный продукт – пероксид водорода.

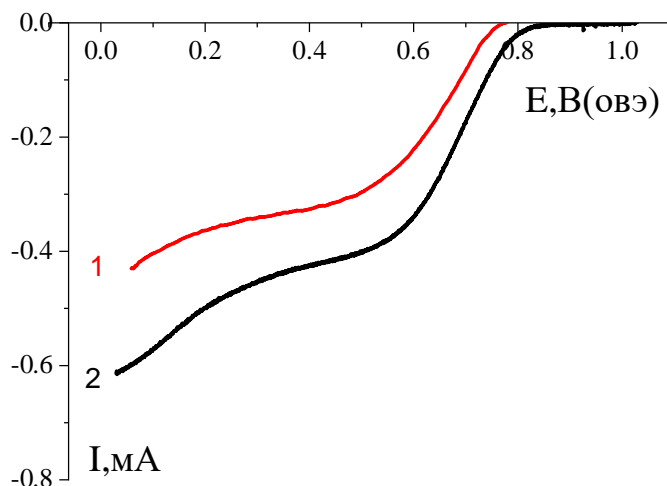


Рис. 1. Поляризационные кривые электровосстановления кислорода в щелочном электролите на дисковом электроде с нанесенным материалом: 1- УНТ; 2 – Mo₂C/УНТ

Литература

- [1] Mir R.A., Upadhyay S., Pandey O.P. // International Journal of Hydrogen Energy. 2023. V. 48. I. 35. P. 13044–13067.

КАЛЬЦИЙ- И МАГНИЙСОДЕРЖАЩИЕ КАРКАСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ: СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА

Найденко Е.В., Грачева А.А., Копытовская А.Д., Власова Е.А.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, г. Иваново. E-mail: vea1980@mail.ru, katyakxn@mail.ru.

Металлосодержащие каркасные соединения (МОКС) – высокопористые структуры, имеющие высокую удельную площадь поверхности, низкую плотность, нетоксичность, способность к модификации [1]. Они привлекают большое внимание ученых в связи с перспективами их широкого использования для разделения, сорбции и хранения газов, в качестве катализаторов, для создания лекарств пролонгированного действия и в других областях [2–7].

В настоящей работе синтезированы и охарактеризованы с помощью физико-химических методов кальций- и магнийсодержащие каркасные соединения на основе терефталевой кислоты (Ca- и Mg-МОКС).

Синтез МОКС. В 300 мл диметилформамида загружают 0,1 моль/л терефталевой кислоты и нагревают реакционную массу до кипения при перемешивании. После полного растворения кислоты к раствору добавляют 0,1 моль/л нитрата металла и выдерживают смесь при кипении в течение

10–12 часов. После охлаждения до комнатной температуры реакционную массу центрифугируют. Затем отделенный от растворителя мелкодисперсный продукт пятикратно промывают этанолом. Полученный продукт высушивают при температуре 105 °С в сушильном шкафу 4 часа и при температуре 150 °С под вакуумом в течение 6 часов. Выход Са-МОКС и Mg-МОКС составил 80 и 78,5 % соответственно.

Дифрактограмма обоих МОКС показана на рис. 1.

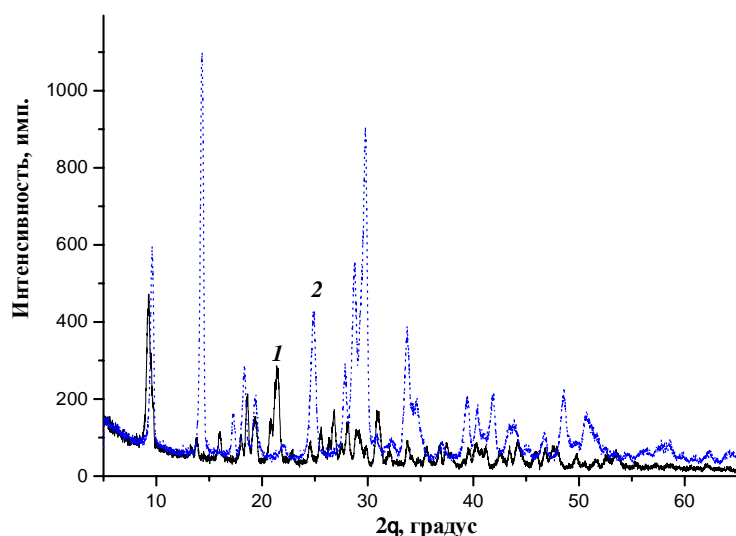
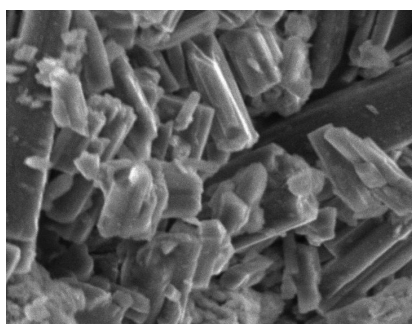


Рис. 1. Дифрактограмма Са- МОКС (1) и Mg-МОКС (2)

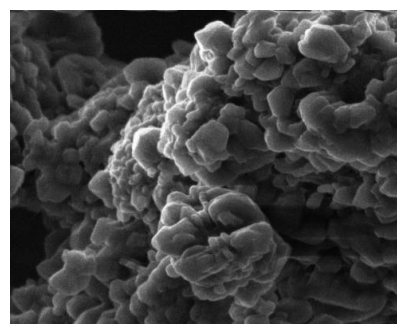
В области малых углов (до 14 градусов) материалы характеризуются наличием двух интенсивных пиков, что является типичным для МОКС, полученных гидротермальным методом.

Установлено, что они обладают высокой термической стабильностью, их термодеструкция начинается при температурах более 450 °С.

На рис. 2 представлены микрофотографии синтезированных МОКС.



а)



б)

Рис. 2. Микрофотографии Са- МОКС (а) и Mg-МОКС (б)

Ca-МОКС имеет упорядоченную структуру, и состоит из достаточно однородных цилиндрической формы частиц размером ≈ 100 нм. Магнийсодержащий материал (рис. 2б), судя по данным электронной микроскопии, распределения пор по размерам, вероятно, представляет собой систему, неоднородную по составу и имеющую поры разного размера.

Таким образом, в работе получены высокопористые термостабильные наносоединения, которые могут быть использованы в пищевой, фармацевтической, химической промышленности.

Литература

- [1] Morsali A., Razavi S.A.A. Functional metal-organic frameworks: structure, properties and applications: Wiley. 2021. 256 p.
- [2] Gangu K.K., Jonnalagadda S.B. // *Frontiers in Chemistry*. 2021. V. 9. P. 1–12.
- [3] Yusuf V.F., Malek N.I., Kailasa S.K. // *ACS Omega*. 2022. V. 7. P. 44507–44531.
- [4] Xu Y., Xue H., Li X. // *Nano Research Energy*. 2023. V. 2. P. 1–21.
- [5] Silva A.R.M., Alexandre J.Y.N.H., Souza J.E.S. // *Molecules*. 2022. V. 27. N 14. P. 4529–4557.
- [6] Baumann A.E., Burns D.A., Liu B., Thoi V.S. // *Communications Chemistry*. 2019. V. 2. N 86. P. 1–14.
- [7] Li Y., Wen G., Li J., Li Q., Zhang H., Bin Tao, Zhang J. // *Chemical Communications*. 2022. N 58. P. 11488–11506.

УПРАВЛЕНИЕ СВОЙСТВАМИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Налимова С.С.¹, Шомахов З.В.²

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Россия, г. Санкт-Петербург.

E-mail: sskarpova@list.ru.

²Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова.

В настоящее время полупроводниковые широкозонные оксиды металлов представляют большой интерес для разработки газовых сенсоров и фотокатализаторов. Среди них наибольшее число работ посвящено таким материалам как SnO₂ [1], ZnO [2], TiO₂ [3], WO₃ [4], а также различным материалам более сложного состава на их основе, например, легированный Pd rGO/ZnO-SnO₂ [5], ZnO/CuO@графен [6] и другие. При этом представляет интерес разработка методов управления типом и концентрацией поверхностных центров в таких структурах [7]. Эти центры определяют адсорбционную способность и каталитическую активность материала в реакциях

взаимодействия с молекулами газовой среды, а также взаимодействия с молекулами органических красителей в жидкой фазе. Среди методов диагностики свойств поверхности можно выделить рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) [8, 9]. В настоящей работе проводится исследование изменения состава поверхности при формировании композитных структур на основе оксида цинка, а также при жертвенном легировании наностержней оксида цинка.

Синтезированные гидротермальным методом наностержни оксида цинка были использованы для получения композитных структур при их обработке в растворах, содержащих ионы олова [10] или ионы железа [11]. Анализ результатов, полученных с помощью РФЭС, показал, что взаимодействие поверхности оксида цинка с атомами железа приводит к изменению кристаллической решетки, отражающемуся в существенном сдвиге энергии связи кислорода кристаллической решетки. В то же время изменение энергии связи, соответствующей кислородным вакансиям, незначительно. При изменении химического состава наностержней оксида цинка и образовании композитной структуры Zn-Fe-O существенно увеличивается содержание кислородных вакансий на поверхности.

Проанализированы РФЭС-спектры композитных наноструктур, полученных обработкой наностержней оксида цинка в растворе, содержащем ионы олова. На поверхности композитного материала обнаружены олово, цинк, кислород и углерод. При этом перестройка химических связей при внедрении атомов олова в исходную структуру приводит к увеличению энергии связи цинка и кислорода. При этом также наблюдается увеличение содержания кислородных вакансий.

Нанокристаллические смешанные металлоксиды, в частности структуры станната цинка [12] и феррита цинка [13], в металлической подрешетке которых расположены как минимум атомы металлов двух типов и вакансии, принципиально образующие адсорбционные центры с разными энергетическими параметрами, могут быть использованы в качестве первичных чувствительных элементов высокоэффективных газовых сенсоров адсорбционного типа [14].

Наличие вакансий в подрешетке кислорода приводит к модуляции электронных и поверхностных свойств оксидов металлов, что способствует улучшению газочувствительных характеристик хеморезистивных сенсоров. Обладая большим количеством локализованных электронов, они обычно выступают в качестве доноров электронов и определяют плотность носителей заряда (объемное сопротивление) полупроводниковых материалов, особенно в оксидах металлов *n*-типа. На границе раздела фаз наличие кислородных вакансий будет способствовать адсорбции молекул O₂ и увеличению содержания хемосорбированных форм кислорода на поверхности. Кроме того, кислородные вакансии могут быть активными центрами адсорбции молекул детектируемого газа [15].

Литература

- [1] Moshnikov V.A., Gracheva I.E., Kuznezov V.V., Maximov A.I., Karpova S.S., Ponomareva A.A. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2010. V. 356. N. 37–40. P. 2020–2025.
- [2] Bobkov A.A., Mazing D.S., Ryabko A.A., Nalimova S.S., Semenova A.A., Maksimov A.A., Levkevich E.A., Moshnikov V.A. // *2018 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics, EExPolytech 2018. Proceedings*. 2018. P. 219–221.
- [3] Li Z., Wang S., Wu J., Zhou W. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2022. V. 156. P. 111980.
- [4] Zhang C., Hong X., Jiang C., Luo F., Wan B., Zheng X. // *Materials Letters*. 2022. V. 306. P. 130927.
- [5] Zhang X., Sun J., Tang K., Wang H., Chen T., Jiang K., Zhou T., Quan H., Guo R. // *Microsyst Nanoeng.* 2022. V. 8. P. 6.
- [6] Jagannathan M., Dhinasekaran D., Rajendran A.R., Subramaniam B. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2022. V. 350. P. 130833.
- [7] Налимова С.С., Мякин С.В., Мошников В.А. // *Физика и химия стекла*. 2016. Т. 42. № 6. С. 773–780.
- [8] Налимова С.С., Шомахов З.В., Мошников В.А., Бобков А.А., Рябко А.А., Калажиков З.Х. // *Журнал технической физики*. 2020. Т. 90. № 7. С. 1132–1135.
- [9] Nalimova S.S., Bobkov A.A., Ryabko A.A., Maximov A.I., Moshnikov V.A., Shomakhov Z.V., Kalazhokov Z.K. // *Journal of Physics: Conference Series*. 2020. V. 1658. P. 012034.
- [10] Шомахов З.В., Налимова С.С., Шурдумов Б.З., Максимов А.И., Мошников В.А. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2022. № 14. С. 726–735.
- [11] Aubekero K., Punegova K.N., Nalimova S.S., Moshnikov V.A., Sergeenko R., Kuznetsov A., Kondratev V.M., Kadinskaya S.A. // *Journal of Physics: Conference Series*. 2022. V. 2227. P. 012014.
- [12] Налимова С.С., Максимов А.И., Матюшкин Л.Б., Мошников В.А. // *Физика и химия стекла*. 2019. Т. 45. № 4. С. 311–325.
- [13] Карпова С.С., Мошников В.А., Мякин С.В., Коловангина Е.С. // *Физика и техника полупроводников*. 2013. Т. 47. № 3. С. 369–372.
- [14] С.С. Налимова, В.А. Мошников, А.И. Максимов, С.В. Мякин, Н.Е. Казанцева // *Физика и техника полупроводников*. – 2013. – Т. 47. – С. 1022–1026.
- [15] Zhang B., Wang J., Wei Q. // *ACS Omega*. 2022. V. 7. P. 22861–22871.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА НА ГЛУБИНУ КИСЛОТНОГО ДЕАЛЮМИНИРОВАНИЯ ЦЕОЛИТА Y

Неволина С.А.¹, Дик П.П.², Сальников В.А.³, Пимерзин А.А.⁴

¹ООО «Газпромнефть – Промышленные Инновации», Россия, г. Санкт-Петербург. E-mail: Nevolina.SA@gazprom-neft.ru.

²ФГБУН «ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», Россия, г. Новосибирск. E-mail: dik@catalysis.ru.

³ООО «Газпромнефть – Промышленные Инновации», Россия, г. Санкт-Петербург. E-mail: Salnikov.VA@gazprom-neft.ru.

⁴ООО «Газпромнефть – Промышленные Инновации», Россия, г. Санкт-Петербург. E-mail: Pimerzin.AA@gazprom-neft.ru.

Гидрокрекинг – это современный процесс переработки тяжелых нефтяных фракций, таких как вакуумный газойль, в более полезные продукты (бензин, керосин и малосернистое дизельное топливо). Продукты гидрокрекинга ценятся за низкое содержание серы [1]. В качестве катализаторов гидрокрекинга применяются бифункциональные системы, которые имеют два типа центров: гидрирующие (сульфиды переходных металлов) и кислотные [2]. Оптимизация работы подобных катализаторов осуществляется путем варьирования соотношения между активностью протекающих реакций крекинга и гидрирования.

В качестве кислотного компонента в составе катализаторов применяют цеолиты, интересные для катализа своим строением и морфологией частиц. В настоящее время в катализаторах гидрокрекинга предпочтение отдается цеолиту типа Y. Кислотность его поверхности можно варьировать в широких пределах путем изменения соотношения Si/Al в решетке кристаллов методом деалюминирования. Как правило деалюминирование осуществляется в две стадии: первая – термопаровая обработка (ТПО), вторая – удаление внеклеточного алюминия после ТПО растворами органических или минеральных кислот, или другими неорганическими веществами [3–5].

Кислотное деалюминирование является одним из самых простых и эффективных способов получения цеолитов с заданным кремниевым модулем. В настоящей работе было установлено, что помимо начальной концентрации кислоты на глубину деалюминирования и кислотность поверхности также оказывает влияние соотношение H^+/Al : уменьшение соотношения раствор-твёрдое со 100:1 до 10:1 позволило увеличить общую кислотность образцов с 48 мкмоль/г до 463 мкмоль/г. Предположительно, по мере протекания реакции устанавливается равновесие между выделившимся в раствор и находящемся в цеолите алюминием. С уменьшением общего количества кислоты равновесие наступает быстрее.

Поскольку на производстве часто используются оборотные растворы, в ходе данной работы также было проведено исследование влияния добавки солей алюминия в раствор азотной кислоты для отмывки термообработанного цеолита Y на кислотность получаемых образцов.

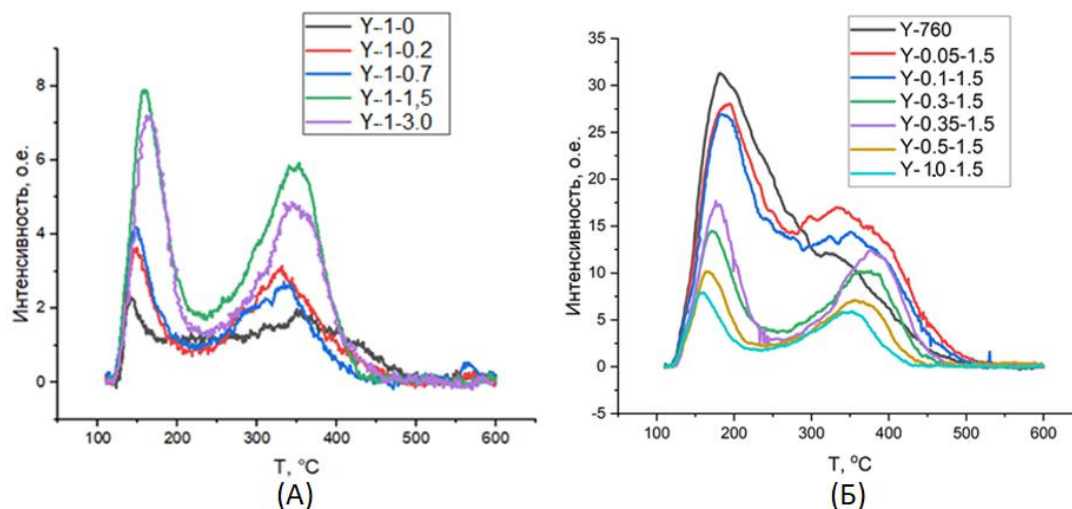


Рис. 1. Кривые ТПД аммиака цеолитов Y, полученных при варьировании концентрации нитрата алюминия в 1M растворе азотной кислоты (А), для цеолитов Y, полученных при варьировании концентрации азотной кислоты в 1,5 M растворе нитрата алюминия (Б)

Было показано, что в условиях отмывки 1 г цеолита Y к 100 мл раствора 1M HNO_3 добавление в раствор алюминия концентрацией 0,2–1,5 M оказывает влияние на концентрацию кислотных центров в образцах (Рис. 1. (А)). Наличие свободных ионов алюминия в растворе приводит к смещению равновесия и к снижению выхода из цеолита Y алюминия. По данным химического анализа, происходит уменьшение модуля цеолита с 119 до 94. Соответственно происходит увеличение концентрации кислотных центров с 48 до 109 мкмоль/г согласно ТПД аммиака, что согласуется с данными ИКС адсорбированного пиридина.

На основе серии экспериментов с соотношением раствор/навеска цеолита 100 мл/г и добавлением 1,5M Al было показано, что за счет изменения концентрации HNO_3 в растворе 0,05–1M можно получать образцы в широком диапазоне кислотности (Рис. 1. (Б)). По данным ТПД аммиака уменьшение концентрации азотной кислоты с 1M до 0,05M при постоянной 1,5 M концентрации алюминия в растворе повышает концентрацию кислотных центров с 109 до 530 мкмоль/г. Увеличение кислотности также подтверждается данными ИКС адсорбированного пиридина. При этом, согласно данным химического анализа, модуль полученных цеолитов Y уменьшается с 94 до 25.

Литература

- [1] Dahlberg AJ, Mukherjee UK. Encyclopaedia of Hydrocarbons. Istituto della Enciclopedia italiana, 2006. – P. 18–25.
- [2] Ward J.W. Design and preparation of hydrocracking catalysts. Stud Surf Sci Catal, 1983. – 16(587). – P. 618.
- [3] Agudelo J. L., Mezari B., Hensen E. J. M., Giraldo S. A., Hoyo L. J. On the effect of EDTA treatment on the acidic properties of USY zeolite and its performance in vacuum gas oil hydrocracking // Applied Catalysis A: General. – 2014. – V. 488. –P. 219–230.
- [4] Chang X.W., He L.F., Liang H.N., Liu X.M., Yan Z.F. Screening of optimum condition for combined modification of ultra-stable Y zeolites using multi-hydroxyl carboxylic acid and phosphate // Catalysis Today. – 2010. – V. 158. – P. 198–204.
- [5] Agudelo J. L., Hensen E. J. M., Giraldo S. A., Hoyos L. J. Effect of USY Zeolite Chemical Treatment with Ammonium Nitrate on Its VGO Hydrocracking Performance // Energy Fuels – 2016 – V. 30. – P. 616–625.

ОСОБЕННОСТИ ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ 2-НИТРО-2'-ГИДРОКСИ-5'-МЕТИЛАЗОБЕНЗОЛА НА ПРОМОТИРОВАННЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ ВОДОРОДА

Немцева М.П., Лефедова О.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, г. Иваново. E-mail physchem/606@yandex.ru.

Известно, что жидкофазная гидрогенизация замещенных 2-нитро-2'-гидроксиазобензолов включает одновременно протекающие гетерогенно и гомогенно каталитические стадии [1]. Важным элементом в схеме превращений является образование соединений, содержащих триазольный цикл. Наличие триазольного цикла обеспечивает возможность применения синтезируемых соединений в качестве высокоэффективных термо- и фото-стабилизаторов полимеров, добавок к шинам и резинам, а также их использования в синтезе светостойких красителей, гербицидов, люминофоров и пр. [2]. Имеющаяся в литературе информация [3, 4] в значительной степени рассматривает закономерности превращений 2-нитро-2'-гидроксиазобензолов на скелетном никеле при атмосферном давлении водорода. При этом практически отсутствуют технологически значимые сведения об особенностях протекания процесса при повышенных температурах и давлениях водорода на промотированных никелевых катализаторах. Также недостаточно информации и о влиянии состава растворителя на

скорость процесса и его селективность по продуктам, содержащим триазольный цикл, в указанных условиях.

В настоящей работе исследована гидрогенизация 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (НАБ), целевым продуктом которой является 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазол (БТ), известный как УФ-абсорбер Tinuvin P. Процесс проводили в термостатируемом автоклаве Вишневецкого при температуре 348 ± 2 К и давлении водорода 1 МПа. Расход водорода в ходе реакции фиксировали с помощью высокоточного манометра. Интенсивное перемешивание жидкой фазы (2800 об/мин) обеспечивало исключение влияния внешнего массопереноса на кинетические параметры реакции. В качестве растворителей использовали водные растворы 2-пропанола с содержанием спирта от 10 об.% до 90 об.% с варьированием от 0.5 г до 1.6 г массой добавок гидроксида натрия (m_{NaOH}). В автоклав вносили 100 см³ жидкой фазы, 1.25 ± 0.05 г катализатора и 10 ± 0.1 г технического продукта производства Ивано-Франковской фирмы «Барва» с содержанием 90 % НАБ (34.88 ± 0.35 ммоль НАБ). Анализ состава реакционной смеси осуществляли с помощью спектрофотометрического метода, тонкослойной и жидкостной хроматографии.

Активные катализаторы получали методом выщелачивания сплавов 25 % раствором гидроксида натрия. Для получения скелетного никеля использовали сплав с массовым соотношением компонентов Ni:Al:Fe–50:48.8:0.2. В случае промотированных катализаторов часть никеля в сплаве замещалась молибденом или титаном с содержанием 8 масс.%.

Таблица 1. Гидрогенизация НАБ на скелетном никелевом катализаторе

Содержание спирта, об.%	m_{NaOH} , г	V_{H_2} , см ³	r_{H_2} , см ³ /(мин·г)	$S_{\text{НО}}$, %	$S_{\text{БТ}}$, %	$S_{\text{А}}$, %
90 (0.68 м.д.)	0.00	2010	1420	5.6	73.8	20.6
	0.50	1856	990	8.6	74.6	16.8
	1.00	1917	302	7.7	74.9	17.4
60 (0.26 м.д.)	0.00	1600	960	8.5	73.0	18.5
35 (0.11 м.д.)	0.00	1480	550	15.1	21.0	63.9
10 (0.09 м.д.)	0.00	1207	329	18.8	1.0	80.2
	0.50	1026	658	51.2	0.8	48.0
	1.00	1147	603	71.4	2.3	26.3

В таблицах 1 и 2 представлены экспериментальные данные, иллюстрирующие результаты гидрогенизации НАБ на скелетном никеле и промотированных катализаторах в различных средах. В качестве кинетических характеристик использованы: V_{H_2} – объем поглощенного в реакции водорода, r_{H_2} – начальная скорость поглощения водорода, S – селективность гидрогенизации по N-оксиду 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазола (НО), по БТ и по побочным продуктам реакции, содержащим аминогруппу (А). Во-

дородный эквивалент превращения вносимого в автоклав НАБ до НО составляет 770 см³, до БТ – 1440 см³, до А – 3850 см³.

Таблица 2. Гидрогенизация НАБ на промотированных никелевых катализаторах

Содержание спирта, об.%	m _{NaOH} , г	V _{H₂} , см ³	г _{H₂} , см ³ /(мин·г)	S _{НО} , %	S _{БТ} , %	S _А , %
Катализатор, промотированный молибденом						
90 (0.68 м.д.)	0.00	1569	1129	8.5	62.8	28.7
	0.25	1569	1400	5.6	71.7	22.7
	0.50	1569	880	8.1	64.1	27.8
	1.00	1207	72	63.6	26.8	9.6
60 (0.26 м.д.)	0.00	1689	1050	5.8	70.3	23.9
	0.25	1749	1094	3.8	78.9	17.3
	0.50	1629	829	4.5	81.4	14.1
	1.00	1810	665	3.9	78.9	17.2
35 (0.11 м.д.)	0.00	1629	725	55.3	14.9	29.8
	0.50	1146	658	68.5	11.0	20.5
	1.00	1146	630	65.1	24.4	10.5
10 (0.09 м.д.)	0.00	1086	336	16.1	0.9	83.0
	0.50	1110	382	56.3	6.6	37.1
	1.00	965	429	68.9	1.1	30.0
Катализатор, промотированный титаном						
90 (0.68 м.д.)	0.00	2081	730	9.0	52.0	39.0
	0.25	1720	1230	9.0	54.5	36.5
	0.50	1448	505	28.0	52.0	20.0
	1.00	1086	315	11.5	75.5	13.0
60 (0.26 м.д.)	0.00	2100	625	4.7	72.6	22.7
	0.50	1931	1180	5.0	76.8	18.2
	1.60	2100	814	9.1	69.7	21.2
35 (0.11 м.д.)	0.30	1931	566	8,6	65.4	26.0
	0.60	1680	763	13.5	64.2	22.3
	0.90	1810	1185	4.4	76.6	19.0
	1.50	1900	588	6.6	74.4	19.0
10 (0.09 м.д.)	0.00	3071	60	9.3	16.6	74.1
	0.50	1810	300	20.2	40.0	39.8
	1.00	1810	600	38.0	38.2	23.8

Сложный характер зависимости скорости и селективности гидрогенизации от состава растворителя и промотирующей добавки может быть обусловлен изменением реакционной способности реагентов, адсорбированных на поверхности катализатора. Наличие форм водорода, проявляющих различную активность по отношению к нитро- и азогруппам, способствует формированию ассоциативных комплексов «2НАБ–водород». Перестройка связей в подобных комплексах может способствовать возникновению триазольного цикла непосредственно в адсорбционном слое. Образование НО, содержащего триазольный цикл, также возможно при протекании гомогенного превращения промежуточного продукта гидрогенизации азо-

группы – 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилгидразобензола в объеме раствора [4]. Согласно приведенным экспериментальным данным, для преимущественного образования НО наиболее благоприятно использование водных растворов 2-пропанола с объемным содержанием спирта 35÷90 % при массовом соотношении НАБ:NaOH–10:0.4÷1.1.

Литература

- [1] Лефедова О.В., Немцева М.П., Шаронов Н.Ю. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. № 5. С. 110–119. [2] Benzotriazoles Containing Phenyl Groups Substituted by Heteroatoms and Compositions Stabilized Therewith: пат. US6800676B2 США. [3] Ань Х., Немцева М.П., Лефедова О.В. // *ЖФХ*. 2017. Т. 9. № 11. С. 1995–1998. [4] Теория и практика процессов жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов / Под ред. О.И. Койфмана. М.: КРАСАНД. 2016. 528 с.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ НИТРАТА АММОНИЯ НА УДЕЛЬНУЮ ПЛОЩАДЬ ПОВЕРХНОСТИ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Никитин К.А., Осадчая Т.Ю., Афинеевский А.В., Прозоров Д.А.

ФГБОУ ВО «ИГХТУ», Россия, г. Иваново. E-mail: kirillnikitin09@gmail.com.

Применение механохимического синтеза – это хорошая альтернатива для получения нанесённых никелевых катализаторов процессов жидкофазной гидрогенизации. Данный метод лишён различных недостатков присущих т.н. «мокрым» методам нанесения. Отрицательными сторонами которых является использование большого количества воды, и как следствие получение сточных вод в колоссальных количествах, большие затраты времени на процесс нанесения, а также многостадийность за счёт побочных процессов отделения прекурсора от раствора. На фоне данных факторов механохимическая активация (МХА) выглядит достойной заменой методов пропитки, осаждения и соосаждения для создания полноценных каталитических систем.

Для увеличения эффекта от МХА можно использовать различные модифицирующие добавки, которые предотвращают процессы агломерации в ходе синтеза. Такими веществами могут быть поверхностно активные вещества (ПАВ) и инертные добавки, не влияющие на химический состав получаемого прекурсора.

В данной работе было предложено использовать нитрат аммония в качестве инертной добавки. Основная функция такой добавки заключается в увеличении площади поверхности получаемого прекурсора за счёт вне-

дрения в структуру прекурсора и его разрыхления. Сами катализаторы были получены при использовании механоактиватора планетарного типа с режимом механоактивации 120 секунд и 40 Гц, что соответствует 3,85 кДж/г(кат) затраченной энергией. Соотношение предложенной добавки к массе прекурсора составляло один к одному. В качестве подложки использовали силикагель (SiO_2), а носителем активного компонента выступала шести водная соль нитрата никеля ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$).

Для определения удельной площади поверхности готовых катализаторов была использована низкотемпературная адсорбция азота с расчётом распределения пор по методу БЭТ. Исследование было произведено на приборе Sorbi MS. Результаты представлены на рис. 1.

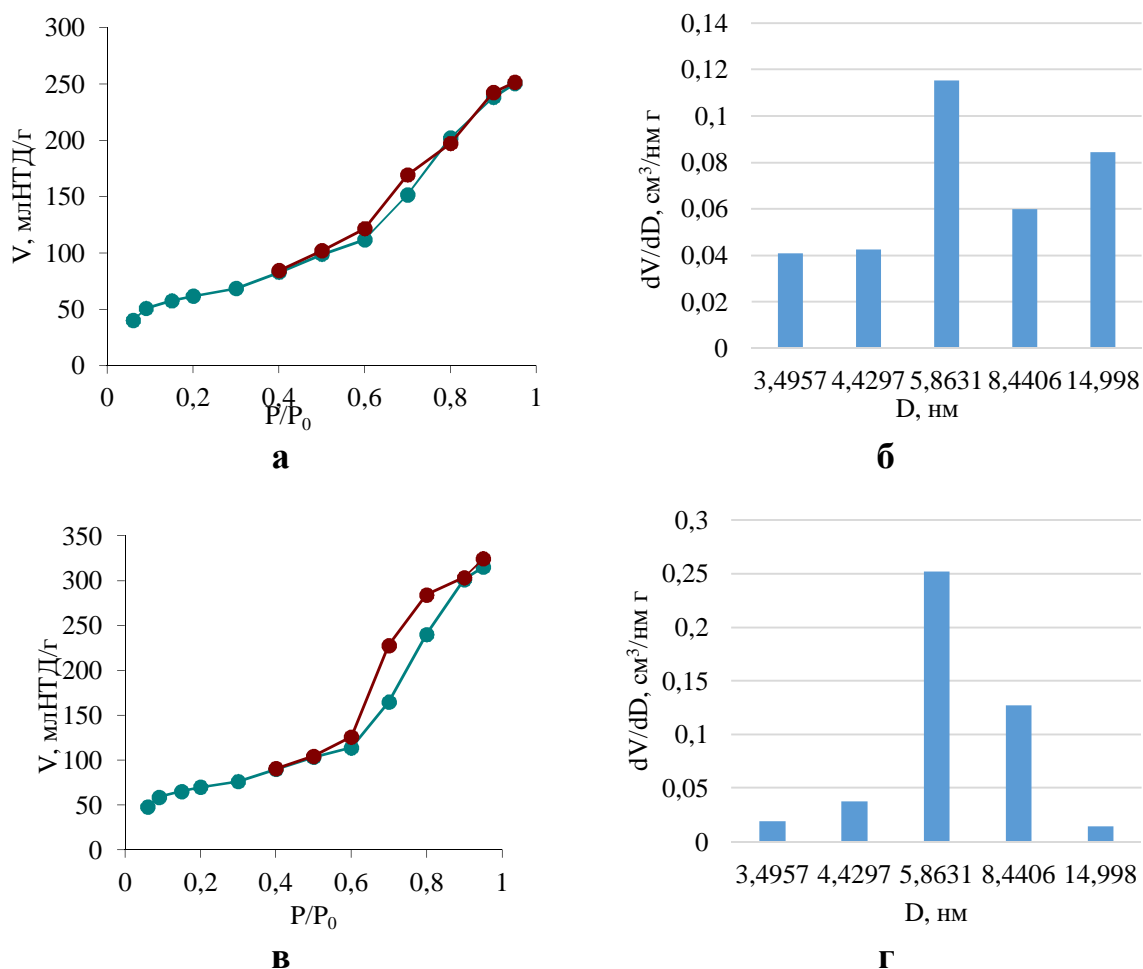


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота на поверхности исследуемых катализаторов: а) никелевый катализатор без добавки, в) никелевый катализатор с добавкой нитрата аммония. Гистограммы распределения пор по радиусу: б) никелевый катализатор без добавки, г) катализатор с добавкой нитрата аммония

На основании полученных данных можно сделать вывод о прямом влиянии модифицирующих добавок не только на удельную площадь поверхности, но и на распределении пор по радиусу. Как видно из представ-

ленных данных, применение добавки привело к уменьшению разброса по распределению пор, а также увеличило общий объём пор со значения 0,372 см³/г до 0,451 см³/г. Что касается величин удельной площади поверхности произошло такое же увеличение со значения 238,7 м²/г до 263,5 м²/г. Это отразилось в виде самих изотерм, а именно петли гистерезиса. На рисунке 1в) видны большие отклонения ветви десорбции от ветви адсорбции, что говорит об увеличении количества вытянутых пор и увеличении вклада капиллярного эффекта. Это даёт вклад в увеличение общего объёма пор и удельной площади поверхности. Из литературных источников можно сделать вывод и о типе самих изотерм [1]. Они относятся к IV типу и имеют в своей основе мезопористую структуру.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010)

Литература

- [1] Гидрирование на гетерогенных катализаторах / А.В. Афинеевский, Д.А. Прозоров, Т.Ю. Осадчая, Р.Н. Румянцев ; Научный совет Российской академии наук по физической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет. – Казань : Общество с ограниченной ответственностью «Бук», 2020. – 476 с. – ISBN 978-5-00118-597-0. – EDN HJQHGA.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНЕСЁННЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ СВЯЗЕЙ НА ПРИМЕРЕ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Никитин К.А., Афинеевский А.В., Осадчая Т.Ю., Прозоров Д.А.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет».

С каждым годом каталитическая промышленность развивается опережающими темпами, требуя все большего количества качественных и простых в производстве катализаторов. Процессы гидрирования непредельных углеводородов так же нуждаются в них. На сегодняшний момент данная сфера насчитывает большое количество каталитических систем для жидкофазной гидрогенизации, полученных различными способами. Но все они имеют ряд недостатков, такие как большие трудо- и время затраты на синтез катализаторов, много стадийность процесса производства катализаторов, а также большое количество отходов после приготовления.

Данную проблему может решить механохимия, благодаря ее доступным методам взаимодействия с веществом. В данной работе рассматриваются три методики синтеза основой которых является механохимическое нанесение металлов на носитель (силикагель SiO_2) при разных режимах механоактивации. Далее будут кратко представлены сами методики синтеза и результаты исследования катализаторов в реакции гидрирования диэтилового эфира малеиновой кислоты на рисунке 1.

Первый способ заключался в нанесении порошка оксида никеля на носитель с последующей активацией катализатора в реакторе проточного типа в токе водорода.

1) Второй способ заключался в нанесении порошка шестиводной соли нитрата никеля на носитель с последующим прокаливанием в токе воздуха и активацией катализатора в реакторе проточного типа в токе водорода.

2) Третий способ заключался в нанесении порошка шестиводной соли нитрата никеля на носитель с добавлением модификаторов механохимического синтеза, таких как изопропиловый спирт, триэтанолламин и нитрата аммония. Данная серия катализаторов так же подвергалась прокаливанию в токе воздуха и активацией катализатора в реакторе проточного типа в токе водорода.

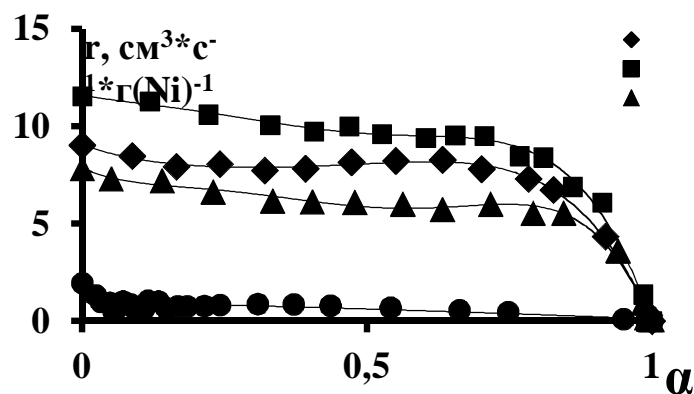


Рис. 1. Зависимость наблюдаемой скорости реакции жидкофазной гидрогенизации ДЭМК $r, \text{см}^3(\text{H}_2) \cdot (\text{с} \cdot \Gamma(\text{Ni}))^{-1}$ от степени превращения α , $\text{ммоль}(\text{H}_2)/\Gamma(\text{Ni})$ в воде на образцах катализатора в зависимости от способа синтеза. Условия проведения гидрирования: $T - 30^\circ\text{C}$; $m_{\text{кат}} - 1 \text{ г}$, количество металла (Ni) – 25 %.

1 – катализатор, полученный по второму методу, с использованием шестиводной соли нитрата никеля.

2 – катализатор, полученный по третьему методу, с использованием шестиводной соли нитрата никеля и нитрата аммония.

3 – катализатор, полученный по третьему методу, с использованием шестиводной соли нитрата никеля и изопропилового спирта.

4 – катализатор, полученный по первому методу, с использованием оксида никеля.

Как видно из представленных данных, лучшую активность показал катализатор, приготовленный по третьей методике синтеза с добавлением нитрата аммония.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). Теоретическая часть выполнена при финансовой поддержке гранта Президента (проект МК-41471 2022.1.3).

МОДИФИКАЦИЯ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ХИТОЗА- НА УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Никифорова Т.Е., Вокурова Д.А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия,
г. Иваново. E-mail tatianaenik@mail.ru, fresh-limon@mail.ru.*

Тяжелые металлы являются распространенными компонентами выбросов транспорта и многих предприятий в различных отраслях промышленности, включая горнодобывающую, металлургическую, нефтеперерабатывающую, химическую и др. Эти металлы, мигрируя по пищевым цепям, накапливаются и попадают в организм человека, вызывая острые или хронические отравления и приводя при длительных воздействиях к серьезным нарушениям обмена веществ и возникновению различных заболеваний. Рост загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами приводит к тому, что значительное их количество может поступать в организм человека с пищей и водой. Поэтому задача очистки воды от ионов тяжелых металлов является актуальной.

Целью настоящей работы является разработка способа модификации хитозана углеродными нанотрубками и определение сорбционной емкости полученного сорбента по отношению к ионам тяжелых металлов.

При выполнении экспериментальной части работы в качестве сорбента был использован хитозан в виде гранул, модифицированный углеродными нанотрубками.

В работе были использованы материалы: хитозан (степень деацетилирования 88 %, молярная масса 220 кДа (ООО «Биопрогресс»); углеродные нанотрубки (УНТ) «Таунит – М» – одномерные наномасштабные нитевидные образования поликристаллического графита длиной более 2 мкм с наружными диаметрами от 15 до 40 нм в виде сыпучего порошка черного цвета (ООО «Нано ТехЦентр»).

Хитозан – линейный полукристаллический полисахарид природного происхождения, образующийся при деацетилировании хитина в присутствии

щелочных агентов и представляющий собой неразветвленную цепь, которая состоит из β -(1 \rightarrow 4)-2-амино-2-дезоксид-Д-глюкоановых остатков (рис. 1).

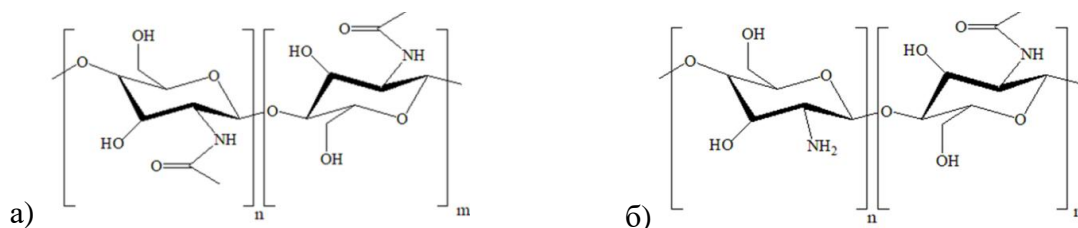


Рис. 1. Структурная формула хитозана (а) и хитина (б)

Для получения сорбента готовили 3 %-й раствор хитозана в 1 %-й уксусной кислоте, интенсивно перемешивали до образования густого однородного геля и выдерживали в течение 48 ч. В качестве сшивающего агента использовали эпихлоргидрин. Приготовленный гель с помощью шприца, по каплям, вводили в 3,5 М раствор гидроксида аммония при перемешивании. Образовавшиеся гранулы хитозана выдерживали в течение 24 часов при комнатной температуре, затем промывали дистиллированной водой до нейтрального рН.

Обработка нанотрубок проходила в четыре стадии: очистка от примесей, окисление, обработка тионилхлоридом и обработка этилендиамином. Предварительно проводили очистку углеродных нанотрубок концентрированной соляной кислотой в течение 48 ч с последующей промывкой дистиллированной водой до нейтральной реакции фильтрата и высушиванием при 120 °С до постоянной массы. Окисление УНТ проводили концентрированной серной кислотой в течение 2 ч с последующей промывкой дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушиванием. Затем окисленные УНТ последовательно обрабатывали тионилхлоридом при температуре 80 °С в течение 20–30 минут и этилендиамином при температуре 70 °С в течение 3 ч с последующей промывкой этанолом и дистиллированной водой до нейтральной реакции фильтрата и высушиванием.

Модификацию гранул хитозана проводили в растворе окисленных и обработанных тионилхлоридом и этилендиамином УНТ в толуоле. В результате модификации хитозана УНТ получили сорбент, имеющий равномерную серую окраску.

Для определения предельной сорбционной емкости образцов исходного хитозана и хитозана, модифицированного УНТ, были получены изотермы сорбции ионов Cu(II) из водных растворов сульфата меди. Для получения изотерм процесс сорбции проводили следующим образом: в серию пробирок помещали навески сорбента массой по 0,1 г и заливали их 10 мл водного раствора CuSO_4 с концентрациями металла в интервале $1,5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л и выдерживали при перемешивании до установления состояния равновесия. Изотермы сорбции представлены на рис. 2.

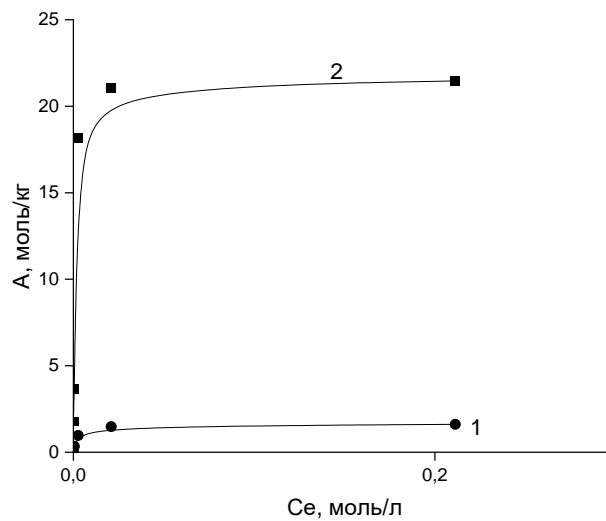


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов меди:

1- гранулами исходного хитозана; 2 – гранулами хитозана, модифицированного УНТ

Результаты обработки изотерм сорбции ионов меди образцами исходного хитозана и хитозана, модифицированного УНТ, по модели Ленгмюра свидетельствуют, что модификация хитозана обработанными УНТ позволяет повысить его сорбционную емкость примерно на порядок.

Таким образом, разработан новый способ получения сорбента путем модификации гранул хитозана окисленными и обработанными тионилхоридом и этилендиамином углеродными нанотрубками «Таунит – М». Экспериментальные изотермы сорбции ионов Cu^{2+} хорошо описываются в рамках модели Ленгмюра.

Установлено, что в результате модифицирования гранул хитозана нанесением углеродных нанотрубок, окисленных и обработанных тионилхоридом и этилендиамином, его предельная сорбционная емкость возрастает примерно на порядок. Разработанный сорбент может быть предложен в качестве альтернативы промышленным катионитам для доочистки водных растворов от ионов тяжелых металлов.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010).

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЦИИ ИОНОВ Cu^{2+} ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НОВЫМИ СОРБЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТА ЦИНКА И ПРИРОДНОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА

Новикова Л.А.¹, Котова А.В.¹, Томина Е.В.^{1,2}

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова», Российская Федерация, г. Воронеж. E-mail: chem@vgltu.ru.

²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Российская Федерация, г. Воронеж.

Усовершенствование сорбционных технологий очистки промышленных сточных вод является актуальным в связи с всевозрастающей антропогенной нагрузкой на окружающую среду [1]. Содержание ионов тяжелых металлов в сточных водах металлургических, машиностроительных, электротехнических предприятий превышает ПДК_в в десятки раз, не соответствует нормативам СанПиНа и требует повышения эффективности очистки воды после технологического оборота.

Современные сорбционные материалы, удовлетворяющие требованиям доступности, эффективности и низкой стоимости, представляют собой гибридные материалы на основе природных и синтетических компонентов [2, 3]. Ранее [4] нами показано, что, используя наночастицы феррита цинка, можно направленно изменять как пористость, так и химическое средство поверхности цеолита к различным сорбатам.

Целью данной работы явилось установление кинетических закономерностей сорбции ионов Cu^{2+} из водных растворов новыми нанокompозитными сорбентами на основе наночастиц феррита цинка и природного клиноптилолита.

Объектами исследования являлись следующие образцы сорбентов: природный цеолит клиноптилолит, Zt (99 %, Zeoset, Словакия), наночастицы феррита цинка (F, 40–60 нм), полученные методом цитратного горения, композиты Zt-2F, Zt-8F с варьируемым содержанием (%) феррита цинка [4].

Кинетические закономерности сорбции изучали в водных растворах CuSO_4 с концентрацией ионов Cu^{2+} 0,01 моль-экв/л при 20 °С. Соотношение сорбент/раствор составляло 1:100. По экспериментальным результатам рассчитывали величину адсорбции (а, мг/г) и степень очистки воды R, %.

На рис. 1 представлены кинетические кривые сорбции ионов Cu^{2+} исследованными сорбентами. Для образцов Zt и Zt-2F равновесие сорбции

устанавливается за 10 мин, что обусловлено преимущественно процессами ионного обмена между ионами Cu^{2+} раствора и обменными катионами Ca^{2+} , K^+ цеолита. Время установления равновесия повышается до 20 мин для образца композита Zt-8F и до 40 мин для образца феррита цинка, что может указывать на изменения доступности сорбционных центров, в связи с обнаруженным ранее снижением пористости композита, или на изменение механизма сорбции при увеличении доли ферритовой фазы в составе.

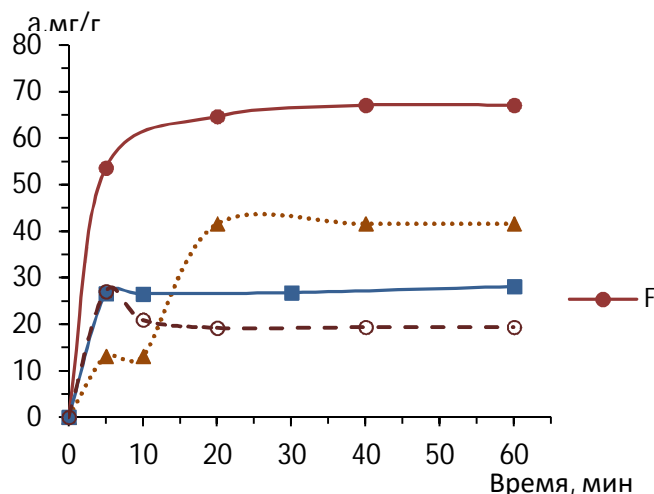


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции ионов Cu^{2+} образцами цеолита (Zt), ZnFe_2O_4 (F), композитов Zt-2F, Zt-8F

Для выявления кинетических особенностей сорбционного процесса полученные экспериментальные данные были аппроксимированы моделями кинетики псевдо-первого и псевдо-второго порядка в линейных координатах. Высокие коэффициенты корреляции ($R^2 = 0,97-0,99$) показали, что модель псевдо-второго порядка наилучшим образом описывает сорбционный процесс с участием исследованных материалов, для которых значения константы скорости k_2 (с^{-1}) снижаются в ряду Zt-2F (0,056) > Zt (0,048) > F (0,0078) > Zt-8F (0,0021).

Расчитанные значения степени очистки (R, %) модельных растворов CuSO_4 для установленных значений времени достижения равновесия составили соответственно 100 (F) > 94 (Zt) > 52 (Zt-8F) > 29 (Zt-2F), что свидетельствует о высокой сорбционной способности образцов феррита цинка и цеолита, и о необходимости оптимизации количества композитных сорбентов для повышения эффективности извлечения сорбата из раствора.

Литература

- [1] Saleh T.A., Mustaqeem M., Khaled M. Water treatment technologies in removing heavy metal ions from wastewater: A review // *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2022, V. 17, 100617. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100617>.
- [2] Khodosova, N.; Novikova, L.; Tomina, E.; Belchinskaya, L.; Zhabin, A.; Kurkin, N.; Krupskaya, V.; Zakusina, O.; Koroleva, T.; Tyupina, E.; Vasiliev A., Kazin P. Magnetic

- Nanosorbents Based on Bentonite and CoFe₂O₄ Spinel. Minerals 2022, 12, 1474. <https://doi.org/10.3390/min12111474>.
- [3] Тюпина Е.А., Прядко А.В. Сорбент на основе бентонита, модифицированного хлоридом серебра методом осаждения, для фиксации анионных форм радиоактивного иода // Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23, No 1. С. 74–85. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10995>.
- [4] Новикова Л.А., Томина Е.В., Кулакова В.Е., Бельчинская Л.И., Крупская В.В., Тюпина Е.А. Модификация состава и физико-химических свойств природного клиноптилолита наночастицами феррита цинка // VI Всероссийский научный симпозиум «Физикохимия поверхностных явлений и адсорбции», 1–3 июля 2022 г. Иваново – Суздаль: Материалы конференции. – ФГБОУ ВО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново. 2022. С. 154–157.

ВЫСОКОПОРИСТЫЕ ЯЧЕИСТЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

**Обухов Е.О., Хусяинова К.Р., Либерман Е.Ю.,
Гаспарян М.Д., Грунский В.Н.**

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, г. Москва. E-mail: liberman.e.i@muctr.ru.

Монооксид углерода является продуктом неполного сгорания углеводородного топлива и принадлежит к веществам 4-ого класса опасности, что вызывает необходимость его обезвреживания. Наиболее целесообразным методом очистки от СО промышленных и автомобильных выбросов признана каталитическая конверсия СО в СО₂. Процесс протекает в присутствии катализаторов, содержащих благородные металлы и оксиды переходных и редкоземельных металлов. Исследования, проведенные в работе [1], показали, что катализаторы на основе высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ), в которых в состав каталитически активного слоя входят оксиды церия и кобальта, проявляют высокую активность в реакции окисления СО.

Целью данной работы являлся синтез высокопористых ячеистых катализаторов, содержащих оксиды церия, марганца, кобальта и меди для процесса окисления СО.

Синтез высокопористого ячеистого материала проводили методом дублирования структуры полимерной матрицы из открытоячеистого пенополиуретана (ППУ) путем его пропитки керамическим шликером с последующим высокотемпературным обжигом [2]. Плотность пор ППУ составляла 300 ppi (число пор на линейный дюйм). Шликер готовили путем смешения электрокорунда марки F 600 (51,2 мас.% Al₂O₃, 41 мас.% SiO₂, остальное – ≤ 0,5 мас.% CaO, MgO, Na₂O и K₂O) и связующего высокоглиноземистой фарфоровой массы МГ-27. Соотношение компонентов шликера

электрокорунда и фарфоровой массы составляло 1:1. Выбранный состав обеспечивает высокую прочность, не требует введения дополнительных спекающих и модифицирующих добавок, что является несомненным преимуществом выбранной технологии [3]. Обжиг ВПЯМ проводили в два этапа: на первом происходит деструкция и удаление ППУ (660 °С), на втором – спекание массы МГ-272 (1350 °С). Полученные образцы имели следующие размеры: диаметр 50±1 мм, высота 50±1 мм, объем каталитического блока – 98,1 см³, доступная внешняя поверхность 1300–1400 м²/м³.

Фазовый состав синтезированных ВПЯМ, согласно данным проведенных рентгеновских исследований, можно представить как корунд – 76 %, муллит 3Al₂O₃·2SiO₂ – 23 % и следовые количества SiO₂. Изучение морфологии поверхности высокопористого ячеистого материала, проведенное методом сканирующей электронной микроскопии, показало наличие зерен наполнителя размером 20-25 мкм и частиц связующего размером до 10 мкм.

Для улучшения адгезионных свойств и подготовки поверхности ВПЯМ к нанесению каталитически активного слоя проводили нанесение алюмозоля, содержание γ-Al₂O₃ в котором составляло 12 мас.%. После импрегнирования образец сушили и прокаливали при температуре 500 °С. Содержание нанесенного слоя γ-Al₂O₃ составляло 9,2–9,7 мас.%.

В качестве вторичных носителей использовали CeO₂, CeO₂-MnO_x, для нанесения которых использовали 0,5-молярные растворы нитрата церия (III) и смесь растворов нитрата церия (III) и ацетата марганца (II), смешанных в стехиометрическом соотношении 4:1. Образцы сушили при температуре 80 °С в течение 1 часа и прокаливали при температуре 500 °С в течение 2 часов. После нанесения вторичного носителя проводили импрегнирование оксидов меди и кобальта из растворов нитратов соответствующих металлов, концентрация которых составляла 0,5 моль/л. Режим термообработки образцов после нанесения проводили по вышеуказанной схеме.

Химический состав полученных образцов представлен в табл. 1.

Табл. 1 – Физико-механические характеристики синтезированных катализаторов

№ образца	Состав и содержание вторичного слоя	Средняя плотность, г/см ³	Общая пористость, %	Предел прочности при сжатии, МПа
1	14,5% Ce _{0,8} Mn _{0,2} O ₂	0,47	83,6	3,3
2	15,6% CuO/13% CeO ₂	0,56	82,8	3,5
3	14% CuO/10% Ce _{0,8} Mn _{0,2} O ₂	0,49	83,4	3,4
4	6,8% Co ₃ O ₄ /28% CeO ₂	0,59	82,1	3,5

Исследования фазового состава образца 1, проведенные методом рентгеновской дифракции, показали наличие, помимо корунда и муллита, фаз диоксида церия. При этом не установлено присутствие фаз, соответствующих

щих кислородсодержащим соединениям марганца, что является результатом образования твердого раствора состава $\text{Ce}_{0.784}\text{Mn}_{0.216}\text{O}_2$ на основе кристаллической решетки диоксида церия. Наличие твердых растворов также подтверждено для образца 3.

Исследования каталитической активности проводились на сорбционно-каталитическом стенде. Предварительно подогретая до температуры эксперимента газовая смесь заданного состава поступает в реактор с испытуемым образцом катализатора, установленный в трубчатой электропечи с терморегулятором. Проба газа после реактора через ротаметр поступает для регистрации в газоанализатор «Каскад-Н 62.2». Эксперименты проводились при начальной концентрации $\text{CO} \sim 0.01\text{--}0.08$ об. %, $\text{O}_2 \sim 19\text{--}20$ об. %, баланс – N_2 . Скорость газовой смеси составляла 6 л/мин. За меру каталитической активности принимали конверсию CO в CO_2 .

Наибольшую активность из исследованных катализаторов в процессе окисления монооксида углерода в условиях эксперимента продемонстрировал образец 2. Так, при температуре 200 °С конверсия составила 96,88 %. В то время как катализатор 3 проявляет меньшую конверсию – 87,50 %, несмотря на наличие в составе вторичного носителя твердого раствора $\text{Ce}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$, активность которого в окислении CO выше таковой для чистого диоксида церия. Полная конверсия CO на рассматриваемой каталитической системе наблюдается только при температуре 300 °С. Вероятно, наблюдаемый эффект обусловлен более высокой диспергируемостью меди на поверхности носителя.

Полная конверсия CO в присутствии катализатора 4 наблюдается при температуре 300 °С. Проведение восстановительной обработки в среде $\text{Ar} + 10$ об. % H_2 при температуре 400 °С в течение 3 часов способствует значительному увеличению каталитической активности. В данном случае каталитическая активность проявляется уже при температуре 100 °С, полная конверсия CO достигается уже при температуре 200 °С. Тем самым подтверждается положение о большей активности металлических катализаторов, чем оксидных.

Таким образом, применение синтезированных катализаторов окисления монооксида углерода на основе керамических ВПЯМ с точки зрения их промышленного применения можно считать целесообразным. Оксидные катализаторы обладают меньшей активностью, но не требуют дополнительной технологической стадии восстановления, что, несомненно, является преимуществом.

Литература

- [1] Иванова А.С. // Кинетика и катализ. 2009. Т.50. № 6. С. 831–849.
- [2] Грунский В. Н., Беспалов А. В., Гаспарян М. Д., Стародубцева О. В., Лукин Е. С.// Огнеупоры и техническая керамика, 2012, № 4–5, с. 45–48.
- [3] Патент РФ № 2525396. Опубл. 10.08.2014, Бюл. № 22. Состав шихты для высокопористого керамического материала с сетчато-ячеистой структурой.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АКТИВИРУЮЩИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ФОТОАКТИВНОГО TiO₂-ПИЛЛАРНОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА

Овчинников Н.Л., Виноградов Н.М., Гордина Н.Е., Бутман М.Ф.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, г. Иваново. E-mail: ovchinnikovn_1972@mail.ru.

Одним из наиболее перспективных современных фотокатализаторов является оксид титана в наноразмерном виде [1]. Однако непосредственное использование наночастиц TiO₂ связано с некоторыми ограничениями, такими как невысокая адсорбционная способность и возможность агломерации частиц, что снижает его фотокаталитическую эффективность при деструкции поллютантов органического происхождения. Чтобы преодолеть эти ограничения, получают композиты, в которых диоксид титана наносят на минеральные матрицы, в качестве которых часто используют природные глинистые минералы и, в частности, монтмориллонит (ММ) [2]. Строение ММ характеризуется трёхслойным пакетом (2:1). Слабая связь между слоями обуславливает значительную ёмкость катионного обмена. Это позволяет эффективно интеркалировать в межслоевое пространство ММ различные катионы неорганического происхождения. Интеркаляция лежит в основе одного из перспективных методов модификации ММ диоксидом титана, называемого пилларированием. Его суть заключается в проведении реакции ионного обмена межслоевых катионов ММ на положительно заряженные полигидроксикомплексы титана и дальнейшей термической обработке с образованием нанокристаллов (пилларов) TiO₂ в межслоевом пространстве ММ.

Синтез интеркалянтов в данном исследовании проводили по растворной методике, которая позволяет получить пиллары-кристаллиты TiO₂ с размером менее 20 нм и их равномерно распределить в минеральной матрице с сохранением ее упорядоченной структуры. Кроме того, как нами было показано ранее, эффективность интеркаляции можно повысить как за счет ее гидротермальной интенсификации, что позволяет получать хорошо закристаллизованные TiO₂-пиллары, так и применения предварительной кратковременной механической обработки исходного ММ в планетарной мельнице, что существенно улучшает текстурные и адсорбционные свойства пилларного материала.

Цели настоящей работы: 1) получение TiO₂-пилларного ММ гидротермально активированной интеркаляцией полигидроксикомплексами титана механически диспергированного монтмориллонита; 2) испытание адсорб-

ционных и фотокаталитических свойств на примере модельного красителя родамин Б.

Полученные пилларные материалы охарактеризованы методами дифрактометрии, малоуглового рентгеновского рассеяния, рентгенофазового анализа, адсорбции/десорбции азота, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного микроанализа, измерения дзета-потенциала.

Использование непродолжительного (до 3 мин) механического диспергирования в планетарно-центробежной мельнице АГО-2С существенно повышает емкость катионного обмена при интеркаляции, а полученные после отжига при 500 °С пилларные образцы TiO_2 -РММН и TiO_2 -РАММН характеризуются значительно более высокими значениями удельной площади поверхности и суммарного объема пор по сравнению с механически обработанным (АММ) и исходным ММ, средним размером кристаллитов TiO_2 около 10 нм и содержанием анатаза свыше 90%. Механоактивация приводит к существенному изменению заряда ζ -потенциала частиц пилларного монтмориллонита от существенно отрицательной величины у TiO_2 -РММН (-16,3 мВ) до практически нулевой у TiO_2 -РАММН (-0.5 мВ), что является дополнительным аргументом более эффективной интеркаляции аквакомплексов титана в межслоевое пространство ММ.

СЭМ изображения пилларных образцов TiO_2 -РММН и TiO_2 -РАММН представлены на рис. 1. Гидротермальная обработка приводит к появлению кораллоподобных образований оксида титана на поверхности TiO_2 -РММН, а после механической обработки они существенно увеличиваются в размерах на поверхности TiO_2 -РАММН.

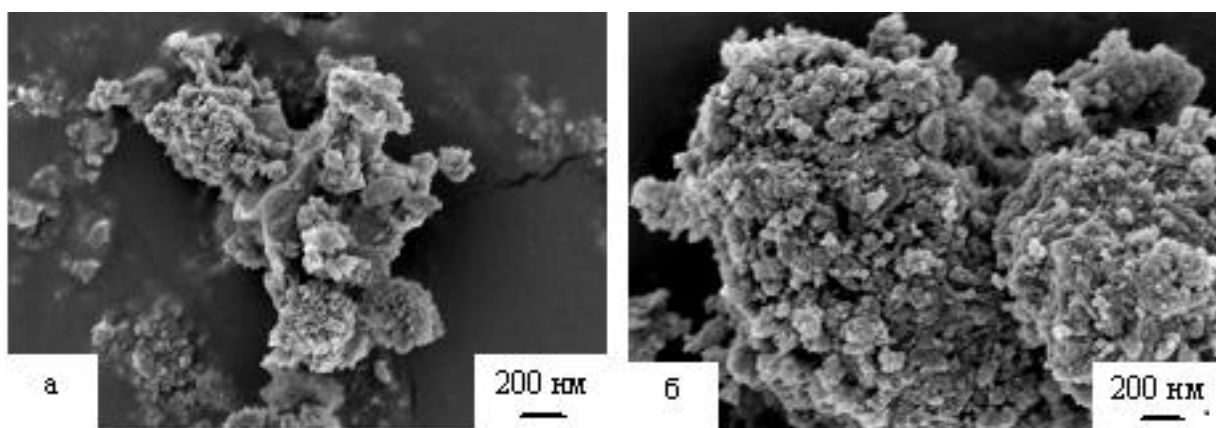


Рис. 1. Изображения СЭМ образцов: TiO_2 -РММН (а), TiO_2 -РАММН (б)

Адсорбционные и фотокаталитические свойства полученных пилларных материалов исследованы в кварцевом реакторе (мощность УФ-лампы 250 Вт) на примере красителя родамин Б (RhB) (начальная концентрация красителя 40 мг/л, количество фотокатализатора 1 г/л). Кинетические кривые адсорбции RhB пилларными материалами представлены на рис. 2.

Близость предельных значений адсорбционной емкости для TiO_2 -PMMН и TiO_2 -РАММН (разница приблизительно 3%) интерпретируется с точки зрения проявления влияния конкурирующего фактора, в качестве которого предположительно выступает ζ -потенциал адсорбента. Кинетика адсорбции описана моделями псевдо-первого и псевдо-второго порядков.

В фотокаталитическом процессе удаления красителя RhB (рис. 3.)

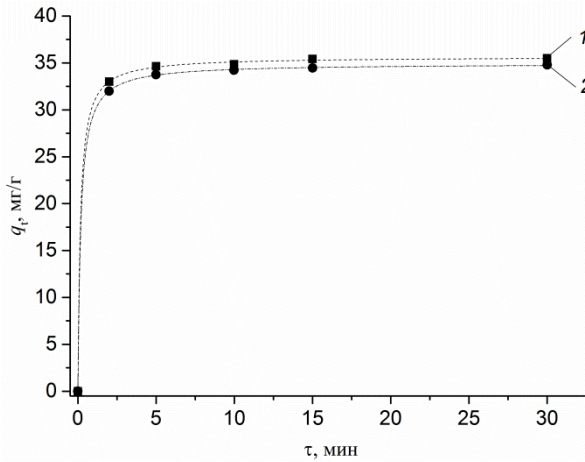


Рис. 2. Кинетика адсорбции красителя RhB:
1 – TiO_2 -PMMI, 2 – TiO_2 -PAMMI

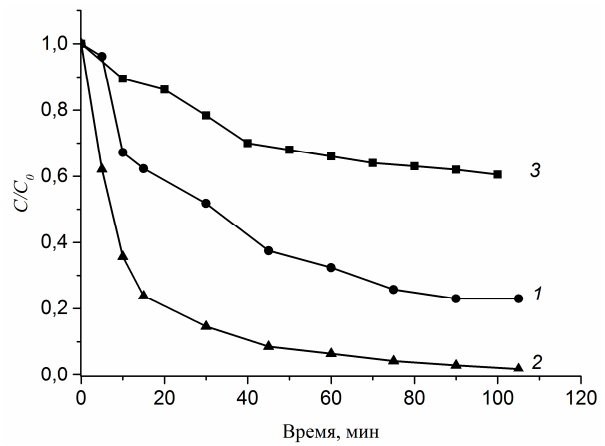


Рис. 3. Кинетика фотокаталитического процесса удаления красителя RhB с помощью фотокатализаторов: 1 – TiO_2 -PMMI, 2 – TiO_2 -PAMMI, 3 – Degussa P-25

образец TiO_2 -РАММН значительно превосходит (полная деструкция красителя достигалась в течение примерно 100 минут) по фотоактивности TiO_2 -PMMН и коммерческий фотокатализатор Degussa P-25. Кинетика фотокатализа описана моделью Ленгмюра-Хиншельвуда. Высокая фотоактивность объясняется как улучшением текстурных свойств TiO_2 -РАММН, так и возникновением дополнительных фотокаталитических центров благодаря дефектной структуре механически активированного монтмориллонита.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010).

Литература

- [1] Yamashita H., Li H. Nanostructured Photocatalysts: Advanced Functional Materials. Springer International Publishing, Switzerland, 2016. 544 p.
- [2] Zhang Y., Miao B., Chen Q., Bai Z., Cao Y., Davaa B. Synthesis, Structure, and Photocatalytic Activity of TiO_2 -Montmorillonite Composites. // Catalysts. 2022. V. 12. P. 486.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ И ИЗМЕНЕНИЕ ПРЕДЫСТО- РИИ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ КАК СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ АКТИВНОСТИ И СТАБИЛЬНОСТИ Ni/ZrO_2 КАТАЛИ- ЗАТОРОВ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ ГЛИЦЕРИНА

Омаров Ш.О.

ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Россия, г. Санкт-Петербург.

E-mail: somarov@mail.ioffe.ru.

Диоксид циркония представлен в промышленности в составе катализаторов изомеризации пентан-гексановой фракции [1]. Также ZrO_2 привлекает внимание исследователей как потенциальный носитель катализаторов перспективных каталитических процессов. В частности, перспектива замены исчерпаемого природного газа возобновляемым сырьем, таким как спирты (глицерин или др.), для получения H_2 или синтез-газа в процессе паровой конверсии требует детального изучения влияния свойств носителя из-за более сложного химизма каталитического процесса [2]. В то же время проблемы слабо развитой пористости ZrO_2 и регулируемости его физико-химических свойств препятствует его более широкому использованию. Осаждение $ZrO_2 \cdot nH_2O$ является наиболее распространенным способом получения ZrO_2 . Широкий диапазон варьируемых параметров осаждения требует поиска наилучших условий, позволяющих получать ZrO_2 с развитой пористостью, функциональным составом поверхности, а также управлять фазовым составом. С другой стороны, в литературе имеется множество данных, свидетельствующие о положительном влиянии добавок Y_2O_3 и La_2O_3 как на стабилизацию ZrO_2 , так и улучшения активности и стабильности соответствующих катализаторов. Однако отсутствуют сравнительные исследования по всем добавкам из III группы ПСХЭ.

В продолжение предыдущих работ [3-5] проведено исследование влияния условий осаждения и старения $ZrO_2 \cdot nH_2O$, а также введения методом пропитки $ZrO_2 \cdot nH_2O$ по избытку добавок Me^{3+} ($Me = Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}$, 5% мол.) и NiO (8 или 10% мас.). Ni -содержащие системы были исследованы в процессе паровой конверсии глицерина: $T = 520$ или 600 °C, $p = 1$ бар, глицерин/вода = 20/80 % мас., ОСПГ = 72000 ч^{-1} .

Метод осаждения и температура старения рН оказывают сильнейшее влияние на фазообразование ZrO_2 в ходе последующей термообработки, а также на пористость $ZrO_2 \cdot nH_2O$ и ZrO_2 . Старение при рН=10 и 90 °C приводит к преимущественному образованию $m-ZrO_2$ после термообработки при 500 °C, а также к увеличению $S_{уд}$ и объема пор $ZrO_2 \cdot nH_2O$ (до $420 \text{ м}^2/\text{г}$

и $0,44 \text{ см}^3/\text{г}$) и ZrO_2 (до $140 \text{ м}^2/\text{г}$), что связано с дегидратацией $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и распадом плотных агрегатов первичных плоских наночастиц и микронных вторичных агломератов $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Размер кристаллитов t' - ZrO_2 не превышает 10 нм , что соответствует критическому размеру перехода t' - m - ZrO_2 при отсутствии деформаций и напряжений в кристаллитах t' - ZrO_2 . В результате синтеза $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ термогидролизом раствора ZrOCl_2 с последующей нейтрализацией золя при $\text{pH} = 9,5$ была получена смесь слабоокристаллизованного m - $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (около $3,4 \text{ нм}$) в виде сфероидных агломератов размером 200 нм и рентгеноаморфного $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в виде оболочки в зависимости от продолжительности гидролиза. Для кристаллитов m - ZrO_2 наблюдалось ориентированное срастание, так как рефлекс (-111) был более интенсивным, чем рефлекс (111) . Этот метод позволяет получать m - ZrO_2 с развитой пористостью, а также повышенным удельной площади поверхности до $155 \text{ м}^2/\text{г}$. Изучение кислотно-основных свойств поверхности ZrO_2 методом ТПД- NH_3 и CO_2 позволило установить преобладающую основность поверхности ZrO_2 , снижение удельного количества сорбированных молекул-зондов при увеличении содержания t - ZrO_2 , а также усиление кислотно-основных свойств поверхности ZrO_2 , полученного из состаренного при $90 \text{ }^\circ\text{C}$ $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Исследование Ni/ZrO_2 показало, что для образцов на основе состаренного $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ характерна более развитая пористость, функциональный состав поверхности и повышенная дисперсность Ni^0 по сравнению с не состаренным $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Этому также способствовало увеличение дисперсности фазы m - ZrO_2 за счёт изменения условий синтеза предшественника $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ осаждением (без или с дополнительным старением) или термогидролизом.

Пропитка $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ растворами нитратов Al , Ga , In , Sc , Y или La с последующей термообработкой способствовало стабилизации t' - ZrO_2 . Для таких свойств как размер кристаллитов ZrO_2 , параметры ячейки t' - ZrO_2 , $S_{\text{уд}}$, суммарный объём пор, кислотно-основные свойства поверхности наблюдался экстремальный характер указанных свойств от эффективного ионного радиуса иона-добавки. В то же время для Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} характерно препятствие восстановлению NiO вследствие их частичного присутствия на поверхности носителя (около 30% , остальное в твёрдом растворе t' - $\text{ZrO}_2(\text{Me}^{3+})$) и образования сплавов с Ni^0 . Добавки Sc^{3+} , Y^{3+} или La^{3+} , наоборот, снижали температурный диапазон восстановления NiO .

Испытания синтезированных Ni/ZrO_2 -катализаторов в паровой конверсии глицерина показали, что наблюдаемая активность (выход водорода $Y(\text{H}_2)$ или скорость его образования $r(\text{H}_2)$) и стабильность этих систем определяется сочетанием характеристик пористости, поверхностных кислотно-основных свойств и дисперсности кристаллитов носителя и Ni^0 , зависящие в свою очередь от условий получения $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Катализаторы с преобладанием t' - ZrO_2 в фазовом составе после термической обработки за счет об-

разования твердого раствора t' - $ZrO_2(Ni^{2+})$, обеспечивающие высокий и стабильный выход H_2 , были получены на основе $ZrO_2 \cdot nH_2O$, выдержанного в маточном растворе при $90^\circ C$ (рисунок 1А). Повышение стабильности катализатора на основе m - ZrO_2 достигалось отмеченным выше повышением дисперсности фазы путем варьирования условий получения $ZrO_2 \cdot nH_2O$ (рисунок 1Б). Выявленные эффекты обусловлены как развитой пористостью носителя (лучшая доступность наночастиц металла, предотвращение закупорки пор коксовыми отложениями), так и основными свойствами поверхности, а также увеличением дефектности поверхности ZrO_2 , что повышает устойчивость к закоксовыванию.

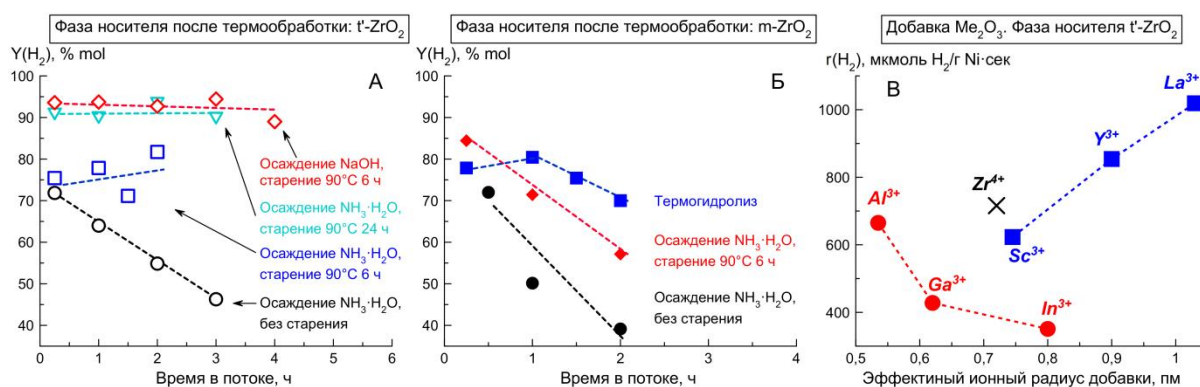


Рис. 1. Результаты каталитических испытаний

Исследование образцов $Ni/Me^{3+}-ZrO_2$ (Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} или La^{3+}) показало, что для наблюдаемой активности катализаторов характерна экстремальная зависимость от эффективного радиуса иона добавки аналогично физико-химическим свойствам (рисунок 1В). Подобное влияние обусловлено ингибирующим действием добавок с радиусом меньше иона Zr^{4+} (Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+}) за счёт увеличения кислотности поверхности носителя и образования сплавов с Ni^0 . Добавки с радиусом больше иона Zr^{4+} (Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+}) способствуют развитию основных свойств поверхности, а также улучшают дисперсность Ni^0 и восстанавливаемость NiO . Добавки Y^{3+} и La^{3+} позволяют увеличить активность и стабильность катализатора, однако для $Ni/La^{3+}-ZrO_2$ характерна большая закоксованность.

Литература

- [1] Уржунцев Г.А., Ечевский Г.В. // Катализ в промышленности. 2018. Т. 18. № 1. С. 60-66.
- [2] Megía P.J., Vizcaíno A.J., Calles J.A., Carrero A. // Energy Fuels. 2021. V. 35. № 20. P 16403-16415.
- [4] Омаров Ш.О., Пахомов Н.А. // Катализ в промышленности. 2020. Т. 20. № 5. С. 335-343.
- [5] Omarov Sh.O. // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. 2021. V. 12. № 4. P. 472-480.
- [6] Omarov Sh.O., Sladkovskiy D.A., Martinson K.D., Peurla M., Aho A., Murzin D.Yu., Popkov V.I. // Applied Catalysis A. 2021. V. 616. P. 118098.

РЕАКЦИЯ АЛКИНИЛИРОВАНИЯ КЕТОНОВ ГЕКСИНОМ-1 В КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{KO}^t\text{Bu}$

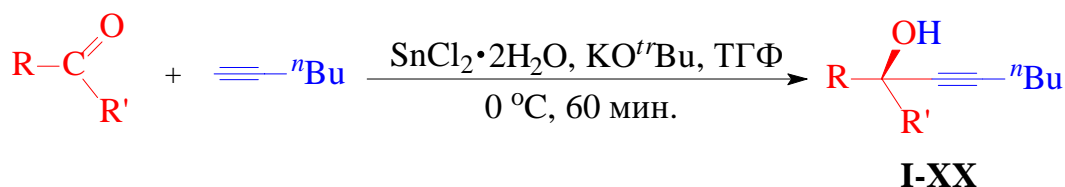
Отамухамедова Г.К., Зиядуллаев О.Э., Икрамов А., Аблакулов Л.К.

Чирчикский государственный педагогический университет, Узбекистан, г. Чирчик,

E-mail: guzal020003@yandex.ru.

Сегодня мировыми учеными проводится ряд стратегических исследований, направленных на уделение особого внимания зеленой химии, энергосберегающим, экономически эффективным и безотходным технологиям синтеза новых органических веществ [1–5].

В данной работе синтез ацетиленовых спиртов, которые могут найти применение в различных областях в качестве ионитов, ингибиторов, деэмульгаторов, биоцидов, растворителей и фармакологических препаратов, осуществляется с использованием каталитической системы $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{KO}^t\text{Bu}$. Синтез ацетиленовых спиртов изучался на основе реакции нуклеофильного присоединения кетонов, содержащих алкильные, арильные, циклические и гетероциклические радикалы, с молекулой гексина-1 в растворе тетрагидрофурана.



R= Me, R'= Me (I); R= Me, R'= Et (II); R= Me, R'= Pr (III); R= Me, R'= ⁱPr (IV);
R= Me, R'= ⁿBu (V); R= Me, R'= Ph (VI); R= Me, R'= _pTol (VII); R= Me, R'= Mes (VIII);
R= Me, R'= _βNh (IX); R= Ph, R'= Ph (X); RR'= _cPt (XI); RR'= _cHx (XII); RR'= _cHxMe (XIII);
RR'= _cHxMeⁱPr (XIV); RR'= _cAd (XV); R= Me, R'= Fr (XVI); R= Me, R'= Tr (XVII);
R= Me, R'= Tr2Me (XVIII); R= Me, R'= Tr2Cl (XIX); R= Me, R'= Tr2Br (XX).

Изучено влияние пространственного строения, оптической активности и природы заместителей выбранных молекул кетонов на выход ацетиленовых спиртов. Проанализировано влияние температуры, продолжительности реакции, природы и количества исходных материалов, растворителя и катализатора на протекание химических процессов и выход продуктов. По полученным результатам при температуре 0 °С продолжительность реакции составляет 60 минут, в то время когда исходные вещества были выбраны в эквиморлярном соотношении ацетиленовые спирты были синтезированы с наибольшим выходом.

Литература

- [1] Jiang B., Yan X., Xu Y., Likhanova N., Gong Y. *Catalysts*. 2022, 12, pp. 70–73.
- [2] Lu W.Y., You Y., Li T.T. *Journal Organic Chemistry*. 2021, 9, pp. 6711–6720.
- [3] Roh H.J., Kim S.Y., Min B.K., Kim J.N. *Tetrahedron Letters*. 2017, 58, 21–24.
- [4] Ji Z.X., Gao Y., Hao W., Zhang K., Tu S. *Organic Letters*. 2018, 20, 3596–3600.
- [5] Ziyadullaev O., Otamukhamedova G., *Eurasian Union of Scientists*. 2019, pp. 49–56.

МОДИФИКАЦИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ АДСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ ТИПА Y ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ

Павлова И.Н.¹, Котова А.О.¹, Алехина И.Е.²

¹*Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, РФ, г. Уфа. E-mail: ink@anrb.*

²*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Башкирский государственный университет РФ, г. Уфа.*

Одним из известных методов регулирования адсорбционных свойств синтетических цеолитов является химическая модификация кислотами и щелочами. Обработка цеолитов типа FAU кислотными и основными реагентами зависит от их химического состава, количества обменных катионов, продолжительности и температуры обработки, природы и концентрации реагента, соотношения цеолита и химического модификатора [1, 2].

Целью работы было исследование влияния кислотной и основной обработки адсорбентов на основе цеолита типа Y высокой степени кристалличности на их сорбционные характеристики в процессах адсорбционной осушки и очистки газов от CO₂. Исследовано влияние кислотной и основной обработки на химический, фазовый состав, а также пористую структуру и адсорбционные свойства порошкообразного и гранулированного цеолита типа Y. Показано, что в процессе обработки растворами HCl высокодисперсного и гранулированного цеолита Y наблюдается декатионирование и dealюминирование образцов. Глубина этих процессов увеличивается при повышении концентрации кислоты с 0,1М до 2,0 М и времени обработки с 0.5 ч до 3 ч, и сопровождается аморфизацией кристаллической решетки цеолита Y. В процессе обработки растворами NaOH высокодисперсного и гранулированного цеолита Y наблюдается десилирование образцов, степень которого увеличивается при повышении концентрации щелочи от 0.1 М до 2.0 М и времени обработки с 0.5 ч до 3 ч. При щелоч-

ной обработке аморфизации кристаллической решетки цеолита Y не наблюдается. Установлено, что обработка цеолита Y растворами HCl вызывает повышение количества кислотных центров, что обусловлено увеличением степени декатионирования исследуемых образцов. Обнаружено, что концентрация кислотных центров выше в высокодисперсных образцах цеолита Y, чем в гранулированных образцах, из-за большей степени декатионирования. Изучены адсорбционные активности образцов цеолита Y после основной и кислотной модификации при адсорбционной сушке и очистке газа от CO₂. Установлено, что обработка растворами щелочи разной концентрации и времени выдержки не более 0,5 ч приводит к увеличению значений адсорбционной емкости по CO₂ до 16% мас у высокодисперсных образцов и до 7,9 % мас. у гранулированных образцов цеолита Y.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема № FMRS-2022-0080).

Литература

- [1] Ryan L. Hartman, H. Scott Fogler // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. Vol. 44. P. 7738–7745.
- [2] Ryan L. Hartman, H. Scott Fogler // Langmuir. 2007. Vol. 23. P. 5477–5484.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КАРНОЗИНА С 18-КРАУН-6 ЭФИРОМ

Павлова Э.А., Луканов М.М., Белова Н.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет.

Поиск эффективных транспортных систем является чрезвычайно важной задачей для решения многих прикладных задач биохимии и медицины. Для этих целей используют различные модельные системы, включая ди- и олигопептиды, имитирующие поведение белков. L-карнозин – один из представителей таких систем, содержащий различные структурные элементы, обеспечивающие его активный транспорт в организме. Другой широко используемой системой при моделировании транспортных явлений является краун-эфир.

В рамках данной работы были проведены квантово-химические расчёты как изолированных структур карнозина и краун-эфира, так и их супрамолекулярного комплекса (рис. 1).

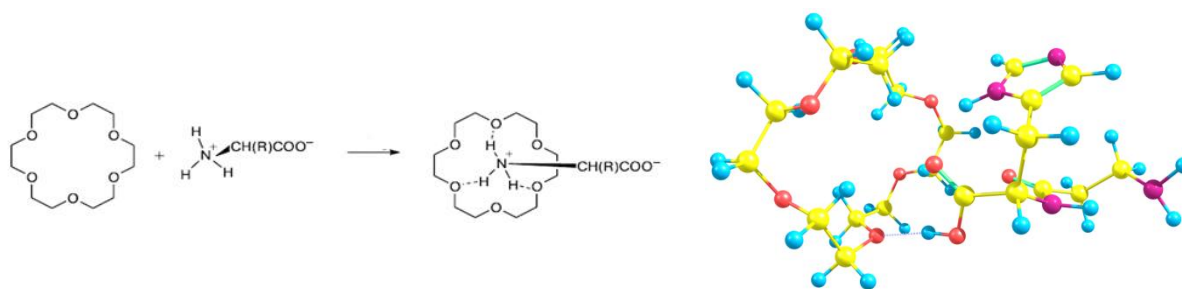


Рис. 1. Реакция комплексообразования и оптимизированная супрамолекулярная структура карнозина с 18-краун-6 эфиром (B3LYP/cc-pVDZ)

В случае конформационного поиска и оптимизации супрамолекулярного комплекса было найдено, что наиболее энергетически выгодной структурой является система, в которой происходит стабилизация карнозина относительно краун-эфира посредством одной межмолекулярной водородной связи в отличие от схем, традиционно изображаемых в литературе (рис.1). Также было показано, что цвиттер-ионная форма L-карнозина является энергетически невыгодной и характеризуется величиной относительной энергии, равной 276.0459 кДж/моль.

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОДУКТА ТЕРМОАКТИВАЦИИ ГИББСИТА ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ АЛЮМОКСИДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ И КАТАЛИЗАТОРОВ: ДОСТОИНСТВА И НЕДОСТАТКИ

Пахомов Н.А., Григорьев А.С., Выскубов Д.С., Колесник Е.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия.

E-mail: nprakhomov@mail.ru.

Оксиды алюминия широко используются в качестве катализаторов и носителей. Среди известных способов получения оксидов алюминия наиболее привлекательным с точки зрения экологии производства и себестоимости продукции является способ, основанный на термической активации гиббсита: $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$. Термическая активация заключается в быстром импульсном разогреве частиц гиббсита до температуры дегидратации при их контакте с газообразным или твердым теплоносителем. Многочисленные исследования свойств продуктов термоактивации комплексом физико-химических методов показали, что при определенных условиях проведения процесса возможно практически полное разложение $\text{Al}(\text{OH})_3$ с образованием рентгеноаморфного малогидратированного соединения брутто-

состава $\text{Al}_2\text{O}_{3-x}(\text{OH})_{2x}\text{nH}_2\text{O}$ (где: $x = 0-0.28$, $n = 0.03-1.8$), обладающего высокой удельной поверхностью и химической активностью. Высокая химическая активность проявляется в том, что при контакте с водой происходит обратный процесс регидратации с образованием в различных средах кристаллических фаз гидроксида алюминия псевдобемитной или байеритной структуры.

Физико-химические и технологические аспекты метода термоактивации и примеры его практического применения в синтезе ряда промышленно важных катализаторов и носителей подробно рассмотрены в недавно опубликованных обзорах [1,2]. В настоящем докладе будут рассмотрены основные достоинства и недостатки метода термоактивации и будет предпринята попытка ответить на вопрос: может ли метод термоактивации стать полной альтернативой методам переосаждения или золь-гель технологии при получении гидроксидов алюминия. Для ответа на данный вопрос нами были детально изучены характеристики промышленных партий продуктов термоактивации, производимые на ряде отечественных предприятий и доступные на рынке, и изучена их способность к регидратации в различных условиях.

Несмотря на потенциальные возможности получения аморфного продукта в процессе термоактивации, фазовый состав промышленных партий оказался существенно неоднородным. Помимо целевой аморфной фазы в них в различных количествах содержатся неразложившийся гиббсит, бемит, а также кристаллические разупорядоченные мелкодисперсные фазы χ - и ϑ - Al_2O_3 .

Многофазность продукта термоактивации обусловлена кристаллохимическими и морфологическими свойствами исходного гиббсита, а также технологическими параметрами проведения процесса термоактивации. Так, присутствие фазы бемита связано с возникновением внутри глобулярных гидротермальных условий при дегидратации крупных частиц гиббсита. А поскольку все промышленные партии гиббсита имеют фракционный состав от 5 до 150 мкм, то образование бемита в процессе термоактивации и его присутствие в продуктах неизбежно, если температура процесса не превышает 500 °С. Однако роль бемита в продуктах термоактивации в настоящее время изучена недостаточно.

Другим свойством гиббсита, которое может повлиять на синтез конкретного носителя, является наличие в нем примесей оксида натрия. При термоактивации эти примеси переходят в продукт и в ряде случаев в технологии получения гидроксидов алюминия при последующей регидратации заложена стадия кислотной отмывки от примесей Na_2O , что неизбежно приводит к образованию сточных вод.

От технологических параметров проведения процесса термоактивации зависит содержание в продуктах неразложившегося гиббсита и кристаллической мелкодисперсной χ -фазы Al_2O_3 . Основными параметрами, влияю-

щими на содержание этих фаз, являются температура процесса, время пребывания исходного сырья и продуктов в зоне реакции, скорость подачи сырья, парциальное давление паров воды в зоне реакции и морфология исходного гиббсита.

Важнейшей следующей технологической стадией является проведение регидратации продуктов термоактивации с целью перевода их в псевдобемит или байерит. Согласно литературным данным регидратацию можно проводить:

1. в водной суспензии при различных рН, температуре и давлении;
2. в твердой фазе в парах воды;
3. в твердой фазе за счет небольшого количества воды при пропитке продукта термоактивации водным раствором предшественника активного компонента.

Наиболее безотходными и экологически чистыми являются два последних метода. Они нашли практическое применение при производстве ряда важных крупнотоннажных промышленных катализаторов таких как катализатор для процесса Клауса и алюмохромовый катализатор дегидрирования изобутана в кипящем слое. Особенностью этих катализаторов является то, что для них не требуется удаление примесей Na_2O и они не так чувствительны к примесям гиббсита, бемита и χ -фазы в продукте активации. Нами отработана лабораторная методика проведения регидратации порошков различных промышленных партий термоактивации в парах перегретого водяного пара и показано образование псевдобемита с выходом до 50 мас. %.

В тех случаях, когда требуется высокая степень очистки носителя от примесей Na_2O и фазовая чистота носителя необходимо прибегать к жидкофазному процессу регидратации с использованием операции отмывки получаемого гидроксида алюминия псевдобемитной структуры от примесей Na_2O . Свойства получаемого псевдобемита сильно зависят от содержания примесей гиббсита, бемита и кристаллической χ -подобной фазы Al_2O_3 в продукте термоактивации. В докладе рассмотрены закономерности синтеза гидроксида алюминия псевдобемитной и байеритной структуры путем жидкофазной регидратации промышленных партий продуктов активации в «мягких условиях» при температурах от комнатной до 85- 90 °С и атмосферном давлении. Режимы регидратации были выбраны из установленных в работе условий получения практически количественного выхода псевдобемита или байерита при старении переосажденного аморфного геля гидроксида алюминия. Оказалось, что ни одна промышленная партия не обеспечивает выход соответствующего гидроксида больше 50- 60 мас. % и в полученных осадках присутствуют примеси, наблюдаемые в исходных продуктах термоактивации. Эти результаты указывают на то, что регидратация аморфной фазы протекает по механизму твердое – жидкость

и не происходит перерастворение кристаллических гидроксидных и оксидных фаз.

Более высокие выходы псевдобемита удается получить только при проведении процесса регидратации в жестких гидротермальных условиях при температурах 120- 160 °С и кислой среде. В этих условиях дополнительное количество целевого продукта образуется за счет перерастворения и перехода в кристаллический псевдобемит всех примесей, неподвергающихся регидратации в мягких условиях. Однако в целом такой синтез характеризуется наличием большого количества стадий, использованием кислотных добавок и наличием сточных вод.

Таким образом, можно заключить, что метод термоактивации нашел свою нишу в синтезе ряда важных алюмооксидных носителей и катализаторов на его основе. Однако на современном этапе он не может быть полной альтернативой методу переосаждения без существенного улучшения качества продукта на стадии термоактивации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Корпоративного университета «Газпром нефти».

Литература

- [1] Исупова Л.А., Коваленко О.Н., Андреева А.В., Ведерников О.С. и др.// Катализ в промышленности. 2021. Т. 21. № 6. С. 368–381.
- [2] Пахомов Н.А., Золотовский Б.П.// Химия в интересах устойчивого развития. 2022. Т. 30. № 1. С. 68–82.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ АДСОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ УЛАВЛИВАНИЯ ПАРОВ АММИАКА

Петухова Г.А., Дубинина Л.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Россия, г. Москва, 119071, Ленинский пр., 31. E-mail:petukhova_galina@mail.ru.

Одним из наиболее опасных токсикантов, создающим непосредственную угрозу для жизни человека даже при концентрациях ppm, является аммиак. Поэтому, разработка адсорбционных материалов, способных улавливать пары аммиака, является важной составляющей стратегии, имеющей большое значение для охраны окружающей среды, безопасности на рабочем месте и здоровья населения.

В работе проведен анализ влияния пористой структуры углеродных адсорбентов на адсорбцию паров аммиака. Изученные адсорбенты в зависи-

мости от степени модальности их пористой структуры условно можно разделить на три группы. Первую группу составляют адсорбенты с узким распределением объема микропор по размерам (так называемые углеродные адсорбенты с однородной микропористой структурой). Это активные угли ПАУ и СКТ. Отличительной особенностью угля ПАУ, синтезированного на основе поливинилиденхлорида путем термического разложения полимерного сырья и дальнейшей активации при постепенном повышении температуры вплоть до 850 °С, является существенное развитие объема микропор диаметром 0,77 нм при полном отсутствие мезопор. Для СКТ характерны более крупные микропоры и наличие некоторой поверхности мезопор (порядка 70 м²/г). Вторая группа включает активные угли с широким распределением объема микропор по размерам: АГ-5, АД-4, МАС, АГ-3В и т.д. Они характеризуются наличием микропор, супермикропор, существенным, по сравнению с первой группой, развитием поверхности мезопор. В третью группу отнесены угли, для которых характерно широкое распределение микропор по размерам и существенное развитие поверхности мезопор. Примером активного угля такого типа является образец, полученный из фурфурола – ФСТ с удельной поверхностью мезопор около 300 м²/г. Характеристики пористой структуры адсорбирующих пор определены из равновесной адсорбции паров бензола (293 К) и по низкотемпературной адсорбции азота (77 К). В первом случае адсорбция изучалась весовым методом на высоковакуумной сорбционной установке с пружинными кварцевыми микровесами с чувствительностью около 20 мкг при нагрузке до 0.2 г. Перед измерениями установке образцы предварительно вакуумировали до постоянного веса при остаточном давлении 10⁻⁵ Па и температуре 350 °С. Низкотемпературная адсорбция азота изучена на анализаторе удельной поверхности и пористости Gemini 2390p (фирма Micromeritics).

Экспериментально показано, что величина адсорбции на активных углях с узким распределением объема микропор по размерам существенно (в 3–4 раза) больше адсорбции на активных углях с широким распределением объема микропор по размерам. В тоже время необходимо иметь в виду особенности адсорбции паров аммиака. Фактор адсорбируемости NH₃ близок к нулю и физическая адсорбция паров аммиака недостаточна. Существование водородных связей и значительная полярность молекул NH₃ причина сильного взаимодействия между ними, вследствие чего физические свойства NH₃ во многом аномальны по сравнению со свойствами однотипных соединений. У атома азота имеется неподелённая пара электронов, которая обеспечивает способность NH₃ к образованию донорно-акцепторной и водородной связей и эффективность специфического взаимодействия адсорбент-адсорбат. Таким образом внедрение специальных комплексов в пористую матрицу (структуру активного угля) является перспективным направлением создания химических поглотителей аммиака.

Показано, что наиболее перспективными в качестве пористой матрицы являются активные угли с развитым объемом супермикропор диаметром не менее 1,5 нм и развитой мезопористой структурой, как наиболее эффективные для внедрения импрегнирующих добавок. Получена серия образцов хемосорбентов для поглощения паров аммиака на основе активных углей с широким распределением объема микропор по размерам и развитой поверхностью мезопор. В качестве комплексообразователя использовалась соль никеля (в виде раствора). Оптимизировано количество вводимой добавки и технологические режимы введения для минимизации изменений пористой структуры матрицы (активного угля) и обеспечения наибольшей эффективности полученного поглотителя. Получены образцы, поглотительная способность которых по аммиаку по сравнению с исходными активными углями возросла более, чем в пять раз как в статических, так и в динамических условиях.

ПОЛУЧЕНИЕ ЛЕГКИХ ОЛЕФИНОВ ПО РЕАКЦИИ ГИДИРОВАНИЯ CO_2 НА ИНДИЙ-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Печенкин А.А.¹, Захарова И.В.^{1,2}, Потемкин Д.И.¹, Снытников П.В.¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», Россия, г. Новосибирск.

E-mail: pechenkin@catalysis.ru.

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет».

В последние годы во всем мире растет спрос на энергию, при этом все большее внимание уделяется заботе об окружающей среде. В связи с этим на одну из первых ролей выходит проблема утилизации CO_2 . Использование углекислого газа в качестве сырья для производства различных химикатов не только способствует смягчению глобальных изменений климата, вызванных все увеличивающимися выбросами CO_2 , но и предлагает альтернативные решения для замены ископаемого топлива [1]. Одним из возможных продуктов, получаемых по реакции прямого гидрирования являются низшие олефины, к которым, как правило, относят этилен, пропилен и бутилен. Данные вещества широко используются в химической промышленности и, традиционно синтезируются путем термического крекинга бензинолигроиновой фракции нефти [2]. Процесс прямого гидрирования

CO₂ до сих пор является сложным и неизученными и разработка различных катализаторов для данного процесса является актуальной задачей для исследователей со всего мира.

Схема проведения реакции гидрирования CO₂ в низшие олефины состоит из двух процессов – процесс синтеза метанола из CO₂ и H₂ и последующий процесс конверсии метанола в олефины (МТО), который оказался одним из наиболее успешных не нефтехимических способов производства низших олефинов. Таким образом, для проведения этой реакции требуются катализаторы, обладающие двумя типами активных центров на поверхности – это металлические компоненты для синтеза метанола и катализаторы процесса МТО.

В последнее время сообщается об оксиде индия (In₂O₃) как о высокоселективном и стабильном катализаторе синтеза метанола из CO₂ [3]. Катализаторы на основе In₂O₃ могут даже превосходить катализаторы Cu/ZnO/Al₂O₃ в тех же условиях [3]. Цеолит SAPO-34 с крупной структурой типа CHA, а также высокой гидротермической стабильностью и умеренной кислотностью демонстрирует превосходную селективность по отношению к низшим олефинам в МТО [4].

В данном докладе рассматриваются результаты систематического исследования новых бифункциональных катализаторов на основе оксида индия с цеолитом SAPO-34 в отношении реакции гидрирования CO₂ в низшие олефины. Каталитическую активность измеряли в проточной каталитической установке со стальным реактором при 10-40 атмосферах, в температурном интервале 200–400 °С, при скорости подачи реакционной смеси 12,000 ч⁻¹ и её составе H₂:CO₂ = 3:1. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства катализаторов в отношении реакции гидрирования CO₂ в низшие олефины.

Катализатор	Конверсия CO ₂ , %	Селективность, %		Распределение углеводородов		
		CO	C _x H _y	Метан	C ₂ ⁼ -C ₄ ⁼	C ₂ ⁰ -C ₄ ⁰
In ₂ O ₃ /SAPO-34	14.5	71	29	3	82	15
In ₂ O ₃ -ZrO ₂ /SAPO-34	25.6	65	35	2	75.2	22.8
In ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ -ZrO ₂ /SAPO-34	27.1	64.5	35.5	2.2	79.3	18.5
In ₂ O ₃ -CeO ₂ /SAPO-34	23.2	64.3	35.7	2.8	74.3	22.9

* Условия экспериментов: T=380 °С, P = 35 атм, GHSV = 12000 ч⁻¹, H₂:CO₂ = 3:1.

Было показано, что селективность по C₂-C₄ углеводородам достигала 97–98 %, из которых 75–80 % приходится непосредственно на целевые продукты реакции – низшие олефины. Наиболее эффективным катализатором оказался In₂O₃-Ga₂O₃-ZrO₂/SAPO-34, на котором достигалась 27 % конверсия CO₂ при 35.5 % селективности по углеводородам. При этом было показано, что данный катализатор теряет активность в ходе реакции из-

за образования кокса, однако регенерация катализатора в потоке воздуха при 500 °С позволяет вернуть исходные показатели активности.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 22-73-00245.

Литература

- [1] Yang H.Y., Zhang C., Gao P., Wang H., Li X.P., Zhong L.S., Wei W., Sun Y.H. // Catal. Sci. Technol. 2017. V.7. P. 4580–4598.
- [2] Li W.H., Wang H.Z., Jiang X., Zhu J., Liu Z.M., Guo X.W., Song C.S. // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 7651–7669.
- [3] Martin O., Martín A.J., Mondelli C., Mitchell S., Segawa T.F., Hauert R., Drouilly C., Curulla-Ferré D., Pérez-Ramírez J. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V.55. P. 6261–6265.
- [4] Chowdhury A.D., Houben K., Whiting G.T., Mokhtar M., Asiri A.M., Al-Thabaiti S.A., Basahel S.N., Baldus M., Weckhuysen B.M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. P. 15840–15845.

ОСОБЕННОСТИ ПОИСКА ПЕРЕХОДНЫХ СОСТОЯНИЙ В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ СО НА СУЛЬФИДНЫХ КЛАСТЕРАХ МЕДИ

Пичугина Д.А., Бандурист П.С.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Россия, г. Москва. E-mail: dashapi@mail.ru.

В настоящий момент квантово-химическое моделирование гетерогенных каталитических реакций является мощным инструментом для получения фундаментальной и практической информации о строении интермедиатов, механизма реакции и активном центре. При правильно выбранном методе расчета возможно провести скрининг предполагаемого состава катализатора и осуществить прогноз каталитической активности в определенном процессе. В частности, с использованием метода функционала плотности была предсказана высокая каталитическая активность биметаллической системы Mo-Co в синтезе аммиака [1].

Изучение механизма каталитических реакций квантово-химическими методами базируется на рассмотрении изменения энергии в отдельных стадиях. Для некоторых реакций, проходящих, в частности, с участием кислорода, характерно изменение спинового состояния – исходные вещества находятся в триплетном электронном состоянии, а продукты – в синглетном. Подобные spin-crossing каталитические процессы трудны для квантово-химического моделирования, так как для определения наиболее выгод-

ного пути реакции необходимо рассмотреть несколько путей и переходных состояний, соответствующих разной мультиплетности.

Известным примером каталитической реакции, проходящей по механизму *spin-crossing*, является окисление CO молекулярным кислородом на наночастицах и кластерах переходных металлов. В зависимости от состава катализатора реакция может протекать по разным механизмам, например по классическому механизму Ленгмюра-Хиншельвуда: соадсорбция CO и O₂ на поверхности катализатора с образованием триплетного интермедиата O₂MCO и его превращение в синглетный продукт CO₂ + MO. Однако, стадия, на которой происходит изменение спина, точно не установлена.

В докладе будут представлены результаты квантово-химического моделирования синглетного и триплетного путей окисления CO на сульфидном кластере меди Cu₁₂S₆. Для изучения влияния лиганда на каталитические свойства, дополнительно рассмотрен кластер Cu₁₂S₆(PH₃)₈, который ранее был получен и охарактеризованный методом PCA в виде Cu₁₂S₆(PR₂R')₈ (R = Et, Ph; R' = Et, "Pr, Ph) [2]. Расчет энергии и структуры всех участников реакции проводился методом функционала плотности с функционалом PBE с использованием гамильтониана Дирака-Кулона-Брейта с разделением спин-зависимой и спин-независимой компонентами с применение полноэлектронного базисного набора cc-pVDZ. Данный подход позволяет наиболее точно описать электронные состояния с разной мультиплетностью.

Результат моделирования окисления CO на Cu₁₂S₆ показан на энергетической диаграмме (триплетный путь представлен пунктирной линией). Видно, что первая стадия проходит через триплетное переходное состояние (энергия активации составляет 74 кДж/моль), а *spin-crossing* происходит после него. Далее реакция проходит по синглетному пути.

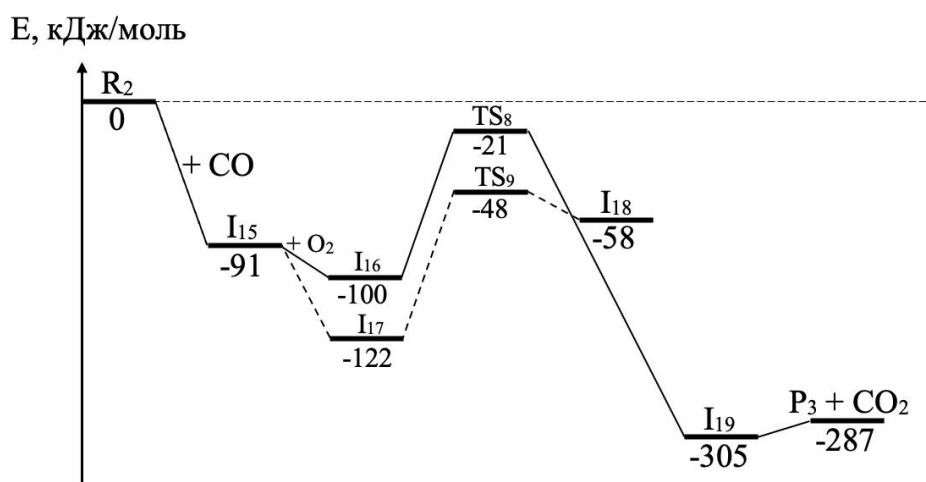


Рис. 1. Энергетическая диаграмма окисления CO на Cu₁₂S₆

На кластере, стабилизированном фосфиновыми лигандами, окисление CO идет по более сложному пути, но изменение спина также происходит после первого переходного состояния. Происходит значительное снижение энергии активации до 26 кДж/моль вследствие донорных эффектов фосфиновых лигандов.

Таким образом, на основе проведенного квантово-химического моделирования окисления CO на сульфидном кластере меди с учетом spin-crossing предсказана его активность, которая увеличивается при стабилизации кластера фосфиновыми лигандами.

Литература

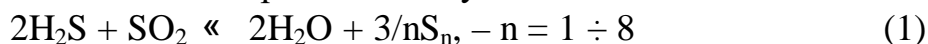
- [1] Jacobsen C.J.H., Dahl S., Clausen B. S., Bahn S., Logadottir A., Nørskov J. K. // J. Am. Chem. Soc. 2001.V. 123. P. 8404–8405.
 [2] Dehnen S., Schläfer A., Fenske D., Ahlrichs R. // Angew. Chem. 1994. V. 106. P. 786–790.

ТЕРМОДИНАМИКА И РЕАЛИИ КЛАУС – ПЕРЕРАБОТКИ СЕРОВОДОРОДА В РЕАКТОРАХ КЛАУСА

Платонов О.И.

Россия, г. Санкт-Петербург. E-mail: oipla@yandex.ru.

Переработка кислых газов, содержащих сероводород, повсеместно осуществляется по усовершенствованной технологии Клауса с реализацией на последнем, ключевом этапе реакции Клауса:



активно протекающей на алюмооксидных катализаторах при температурах (200-260) °С [1]. Поскольку равновесный выход элементной серы Y_S^{eq} со снижением температуры растёт, достигая 99,6 % при 149 °С [2], температуру последних реакторов установок извлечения серы (SRU) принято задавать предельно низкой, игнорируя кинетические ограничения.

Эту парадигму опровергают результаты обследований промышленных реакторов Клауса SRU. Примером может служить температурная зависимость коэффициента конверсии сероводорода $\eta_{\text{H}_2\text{S}}$ в первой секции реактора Клауса R 6201/1 SRU коксохимического производства (КХП) ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат» (ММК), полученная при объёмной скорости $W \sim 1100 \text{ час}^{-1}$ на катализаторе АО-НКЗ-2 ООО «Новомичуринский катализаторный завод» (Рис. 1).

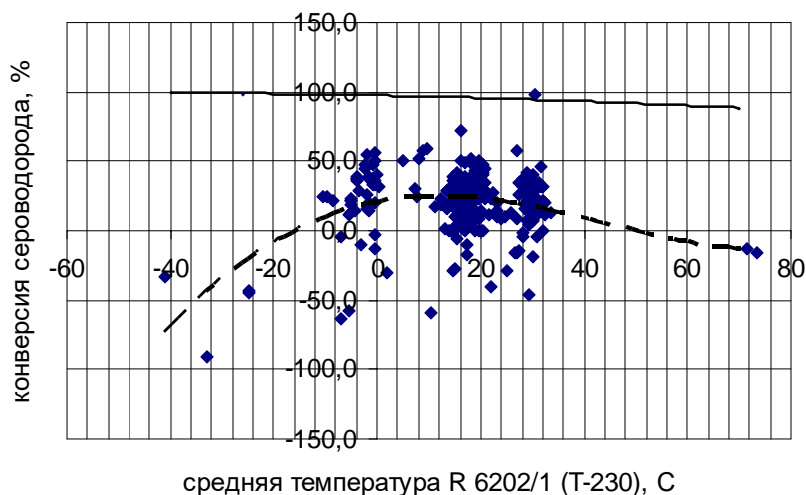


Рис. 1. Фактические за 03.04.03÷24.01.04 (◆) значения коэффициента конверсии сероводорода $\eta_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{eq}}$ и равновесного выхода элементарной серы Y_s^{eq} по [2] (—) в зависимости от температуры T в реакторе Клауса R 6201/1 КХП ММК при $W \sim 1100 \text{ час}^{-1}$ на катализаторе АО-НКЗ-2

Коэффициент равновесной конверсии сероводорода для этого газа в диапазоне температуры $T = 190 \div 310 \text{ }^\circ\text{C}$ составляет $\eta_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{eq}} = - (219,4 \div 216,4) \%$.

Равновесная генерация сероводорода обусловлена гидролизом серы при низкой исходной концентрации $[\text{H}_2\text{S}]$ в газе [3]. В указанный период 03.04.03÷24.01.04 газ на входе в реактор Клауса КХП ММК содержал, % объём.: $1,16 \pm 0,33 \text{ H}_2\text{S}$; $0,471 \pm 1,50 \text{ SO}_2$; $0,54 \pm 0,16 \text{ COS}$; $62,30 \pm 4,77 \text{ N}_2$; $4,54 \pm 0,75 \text{ CO}$; $26,6 \pm 3,27 \text{ CO}_2$, – а также 8,8% H_2O и $\sim 16 \text{ г/нм}^3$ элементарной серы. Расчётная зависимость $\eta_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{eq}}$ от концентрации сероводорода $[\text{H}_2\text{S}]$ такого газа (Рис. 2) предсказывает генерацию сероводорода до равновесной концентрации $[\text{H}_2\text{S}]_0 \approx 6 \%$, термодинамически ограничивая его переработку.

Очевидной причиной снижения конверсии сероводорода при низкой температуре (Рис. 1) являются кинетические ограничения. Это явно демонстрирует на Рис. 3 температурная зависимость коэффициента конверсии сероводорода на катализаторах CR-31 «La Roche Chemicals» и АО-НКЗ-2 «Новомичуринский катализаторный завод», построенная по данным обследования второй секции реактора Клауса R-6201/2 КХП ММК с проектной средней (вход/выход) температурой $T \approx 211 \text{ }^\circ\text{C}$.

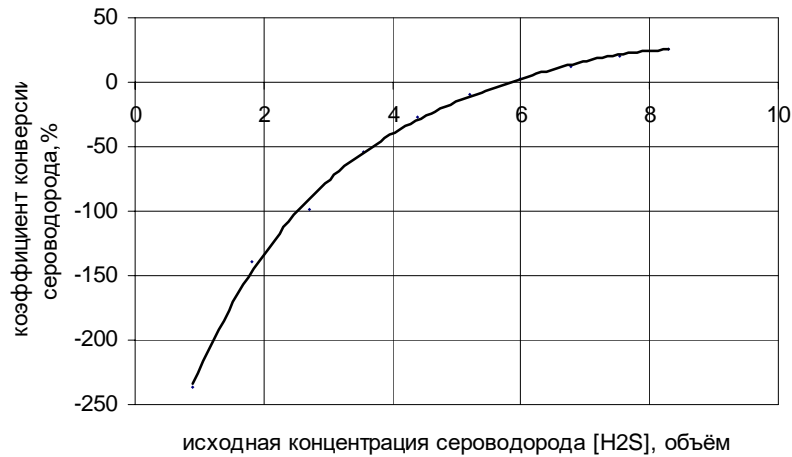


Рис. 2. Величина коэффициента равновесной конверсии сероводорода $\eta_{H_2S}^{eq}$ в зависимости от исходной концентрации $[H_2S]$ при температуре 250 °С и соотношении Клауса $CR \equiv [H_2S]/[SO_2] = 2,5$

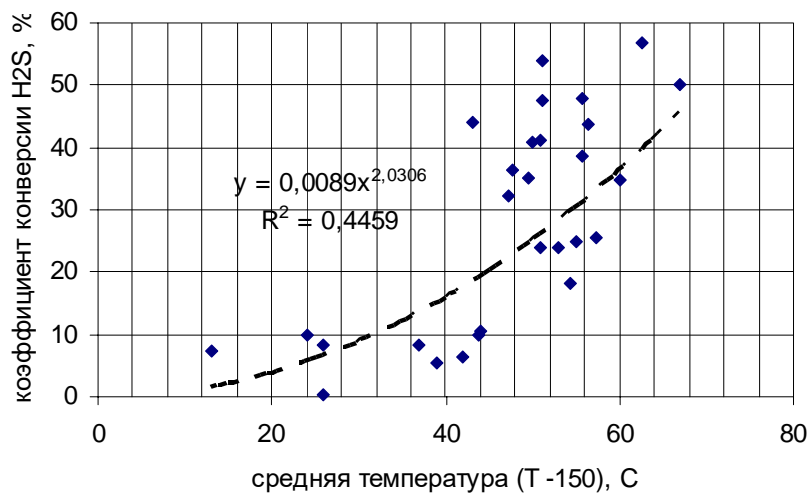


Рис. 3. Значения конверсии сероводорода η_{H_2S} в зависимости от температуры T в реакторе Клауса R-6201/2 КХП ММК на катализаторах CR-31 ($W \sim 800 \text{ час}^{-1}$) и АО-НКЗ-2 (1100 час^{-1}) за 2.09.2000÷24.08.2003

Превышение фактически наблюдаемых значений конверсии η_{H_2S} над равновесными $\eta_{H_2S}^{eq}$ (Рис. 1), означает, что реальный процесс переработки сероводорода по обратимой реакции (1), включающей встречные реакции:



протекает за счёт ограничения реакции (3) гидролиза элементарной серы [3].

Распределение значений коэффициента конверсии сероводорода h_{H_2S} в зависимости от температуры t_{cat} в каталитическом реакторе пилотной установки [3] иллюстрирует Рис. 4, где светлыми квадратами показаны средние на интервалах Δt_{cat} значения h_{H_2S} . Температурная зависимость прямой

реакции Клауса (2), рассчитанная при значении энергии активации $E_{a2} = 42,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [3], показана прерывистой жирной линией **1**. От этой «базисной» кривой $h_{\text{H}_2\text{S}}(T_{\text{cat}})_2$ строили и зависимость $h_{\text{H}_2\text{S}}(T_{\text{cat}})_3$ для реакции гидролиза серы (3). Результирующая зависимость $h_{\text{H}_2\text{S}}(T_{\text{cat}})$, рассчитанная при $E_{a3} = 65 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, показана на Рис. 4 сплошной кривой **3**.

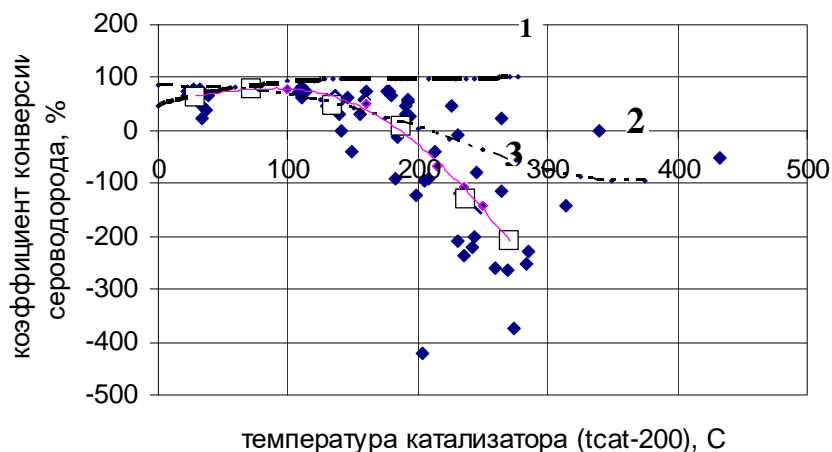


Рис. 4. Расчётные при $E_{a2} = 42,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (1), равновесные (2) и модельные при $E_{a3} = 65 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (3) значения конверсии сероводорода $\eta_{\text{H}_2\text{S}}$ при $W \sim 1400 \div 1900 \text{ час}^{-1}$ на катализаторе ВА-2 ($\varnothing 5-6 \text{ мм}$) [3]

Итак, интерполяция двух встречных реакций процесса Клауса (1) модельной функцией [3,4] с соответствующими индивидуальными значениями энергии активации позволяет адекватно описать эмпирическую температурную зависимость конверсии сероводорода $h_{\text{H}_2\text{S}}(t_{\text{cat}})$. Большое значение энергии активации гидролиза серы (3) определяет превышение фактических значений $h_{\text{H}_2\text{S}}$ над результатами термодинамических расчётов.

Литература

- [1] Грунвальд В.Р. Технология газовой серы. М.: Химия, 1992. – 272 с.
- [2] Gamson B.W., Elkins R.H. // Chemical Engineering Progress. 1953. Vol. 49. № 4. P. 203-215.
- [3] Платонов О.И. // Кокс и химия. 2021. № 5. С. 18–25.
- [4] Егоров В.Н., Платонов О.И., Яценко С.П. // Катализ в промышленности. 2004. № 4. С. 41–44.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕЧЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО ФЛЮИДА В ПРОТОЧНОМ ХИМРЕАКТОРЕ СО СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

Поляков С.В.^{1,2}, Подрыга В.О.¹, Тарасов Н.И.¹

¹Федеральное государственное учреждение «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша Российской академии наук», Россия, г. Москва.

E-mail: polyakov@itamod.ru, pvictoria@list.ru, nikita_tarasov@itamod.ru.

²Лаборатория математической химии Института нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Россия, г. Уфа. E-mail: polyakov@itamod.ru.

В последние годы усилился интерес к исследованию сложных нелинейных процессов в химических реакторах. В нефтегазовой отрасли это связано с разработкой новых технологий переработки углеводородного сырья и синтеза перспективных продуктов и материалов. Все возрастающие требования к качеству переработки и свойствам продукции, а также развитие аппарата математического моделирования, опирающегося на компьютерные и суперкомпьютерные вычисления, ставят перед исследователями задачи совершенствования технологии исследований. В частности, требованием момента является учет в математических моделях множества физических факторов, в том числе, многофазности и многокомпонентности протекания многостадийных химических реакций в условиях реальной геометрии химической установки. Также необходимым является применение устойчивых высокоточных алгоритмов расчета, ориентированных на массовые параллельные вычисления.

В настоящей работе предлагается рассмотреть процесс изомеризации углеводородного флюида, стимулируемый его прохождением через слой металлического катализатора. Одной из задач моделирования является расчет течения флюида в проточном химическом реакторе реальной геометрии в приближении пористой среды. В нашем подходе в качестве модели используется квазигидродинамическая система уравнений [1], записанная с учетом пористости. При этом предполагается, что основной фазой является жидкость, движение которой описывается единым образом как в открытой части реактора, так и в слое катализатора. Газовая фаза учитывается с помощью уравнений типа конвекция-диффузия. Обе фазы являются многокомпонентными. Будущий химический блок сопрягается с блоком расчета течения флюида в рамках численной методики расщепления по физическим процессам. Используемый численный алгоритм опирается на сеточный метод конечных объемов [2] и распараллеливание вычислений. В качестве сеток в предварительных расчетах использовались декартовы сет-

ки. Распараллеливание базировалось на методах декомпозиции расчетной области. Примером применения подобной компьютерной технологии были расчеты стационарных течений газа в пористой среде, приведенные в [3].

Проведенные предварительные компьютерные эксперименты относятся к анализу процессов в цилиндрическом лабораторном реакторе в приближении осевой симметрии. Расчетная область в этом случае показана на Рис. 1, размеры указаны в сантиметрах.

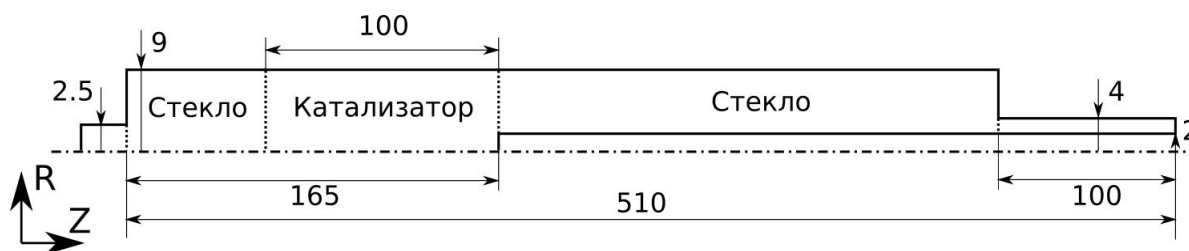


Рис. 1. Расчетная область

Расчеты проводились на декартовой сетке с шагом 0.5 мм, количество расчетных узлов было равно 14 719, количество ячеек – 13668. В качестве жидкой компоненты рассматривался гексадекан, в качестве газовой компоненты – молекулярный водород, объемное соотношение 9 к 1. В качестве пористых тел использовались стекло и металлический катализатор (алюмофосфат). Модельные коэффициенты пористости: 0.28 – для стекла, 0.6 – для катализатора. Давление на входе в реактор составляло 30 атм., на выходе – 29.5 атм.

Результаты предварительных расчетов приведены на Рис. 2, 3. На них показаны стационарные профили давления и продольной скорости флюида. Как видно из рисунков, картина течения соответствует теоретическим представлениям о процессе.



Рис. 2. Распределение давления



Рис. 3. Распределение продольной скорости

В заключение отметим, что данная работа предваряет новый этап моделирования, связанный с разработкой многомасштабных моделей и методов расчета процессов получения органических топлив с заданными свойствами. основное внимание авторов будет уделено воспроизведению реальной трехмерной геометрии установок, в том числе промышленных, а также уточнению параметров химических превращений за счет включения в модель микроскопических описаний.

Литература

- [1] Елизарова Т.Г., Калачинская И.С., Ключникова А.В., Шеретов Ю.В. // ЖВМиМФ. 1998. Т. 34, № 10. С. 1732–1742.
- [2] LeVeque R.J. Finite Volume Methods for Hyperbolic Problems. – Cambridge University Press, 2002, 558 p.
- [3] Podryga V.O., Churbanov A.G., Tarasov N.I., Polyakov S.V., Trapeznikova M.A., Churbanova N.G. // Lobachevskii Journal of Mathematics. 2022. Vol. 43, No 6. P. 1560–1571.

ВЛИЯНИЕ БЕСКИСЛОРОДНОГО ГРАФЕНА НА АКТИВНОСТЬ Mn-Ce-ОКСИДНОГО КОМПОЗИТА В МОДЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО

Пономарев И.В., Загайнов И.В., Трусова Е.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Российская Федерация, г. Москва. E-mail: IvanGforce@mail.ru.

Композиты на основе графена и оксидов церия и марганца являются интересными материалами, обладающими комплексом привлекательных физико-химических свойств. Не смотря на то, что они признаны перспективными для разработки на их основе широкого спектра материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами, публикации по их синтезу, характеристике и практическому использованию встречаются редко по причине больших трудностей в получении и сохранении графена в виде бескислородных листов. Возможные области использования таких материалов охватывают (фото)катализ, энергетику, экологию, медико-биологическую индустрию [1–3]. Высокая востребованность графенсодержащих материалов обусловлена прежде всего уникальными электрическими свойствами графена, способного ускорять обменные взаимодействия в композите.

Ранее на примере синтеза высших спиртов из СО и Н₂ было показано, что модифицирование Al₂O₃-носителя бескислородным графеном приводит к существенному повышению селективности и выхода целевого про-

дукта [4]. В представленной работе проведено сравнительное исследование каталитической активности в окислении СО наноструктурированных систем, полученных нанесением оксидов Mn_xO_y на модифицированный бескислородным графеном нано- CeO_2 . Выбор модельной реакции обусловлен тем, что она представляет фундаментальный интерес и используется в аналогичных исследованиях влияния графена на каталитическую активность композитных систем в последнее десятилетие [1, 5], а также позволяет оценить изменения скорости обменных процессов на поверхности композитных систем, предназначенных для разработки на их основе материалов суперконденсаторов.

Суспензию бескислородного графена получали разработанным ранее сонохимическим методом, используя в качестве источника углерода синтетический графит с размером частиц 600–800 мкм [6]. Нано- CeO_2 синтезировали золь-гель методом с использованием гексагидрата нитрата церия (III) и додециламина [7]. Носитель для серии модельных катализаторов, представлявший собой ван-дер-ваальсову систему, получали путем смешивания водно-спиртовых суспензий нанокристаллического CeO_2 (11-13 нм) и бескислородного графена. Каталитически активную фазу Mn_xO_y наносили на графен-модифицированный наноструктурированный носитель из водно-органических золь-гелей. Исследование фазового состава и морфологии синтезированных композитов проводили с использованием комплекса инструментальных методов: рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), ПЭМ высокого разрешения (ПЭМВР), энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Тестирование синтезированных композитов в модельной реакции окисления СО кислородом (1:2, об.) проводили в реакторе идеального вытеснения.

Синтезированные наноструктурированные порошки состояли из нанокристаллов CeO_2 , на которые были нанесены листы бескислородного графена, и Mn_2O_3 и/или Mn_3O_4 . Содержание графена в серии исследованных образцов составляло 0,6–1,3 масс. %, оксидов марганца – 3–6 масс. %. В отличие от предшественников, которые получили композит на основе оксидов Mn, Ce и окисленного графена путем декорирования последнего дискретно нанесенными частицами [8], нам удалось получить композитную наноструктуру, в которой нанокристаллы оксидов Mn и Ce находились в непосредственном контакте не только с бескислородным графеном, но и между собой, что было подтверждено КРС и ПЭМВР (Рис. 1).

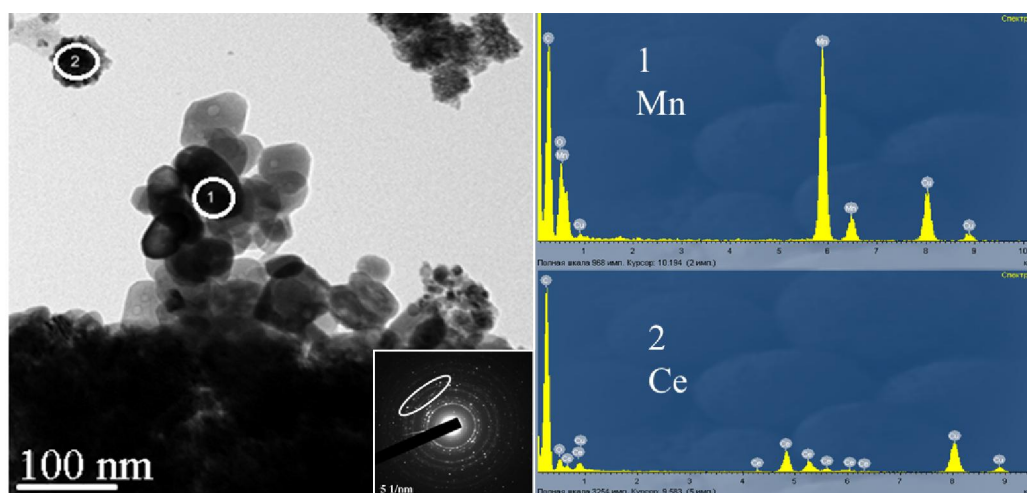


Рис. 1. Данные ПЭМВР для композита состава $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{графен}-\text{CeO}_2$. Овалом выделены рефлексы графена на картине дифракции электронов (слева). Данные ЭДС (справа) позволяют идентифицировать кристаллиты Mn- и Ce-оксидов

Тестирование полученных композитов в окислении CO показало, что в интервале температур 360–500 °С присутствие графена в композите приводит к повышению активности на 10–90 %. Анализ Таблицы 1 показывает, что наиболее эффективно его влияние наблюдается в области температур выше 360 °С. В дальнейшем мы планируем синтезировать серию систем с разным содержанием графена в диапазоне 0,5–2,0 масс. % и провести сравнение их влияния.

Таблица 1. Температуры 50-, 75-, 90- и 100 % конверсии CO в окислении на различных порошках

Состав	Конверсия, %			
	50	75	90	100
CeO_2	410	491	548	580
графен- CeO_2	350	393	429	485
$\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$	199	267	345	470
$\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{графен}-\text{CeO}_2$	218	264	320	375

Таким образом, показано, что модификация поверхности частиц нанопорошка CeO_2 листами бескислородного графена приводит к повышению каталитической активности Mn-оксидных систем в окислении CO. Это свидетельствует об увеличении скоростей обменных процессов в композите и позволяет рассматривать синтезированную композицию как перспективную для дальнейшей оптимизации состава и структуры. Предложен экономичный, экологически приемлемый и технологически перспективный способ синтеза получения материала для суперконденсаторов и новых каталитических систем.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием № 075-01176-23-00.

Литература

- [1] Lu Y.-H., Zhou M., Zhang C., Feng Y.-P. Metal-embedded graphene: a possible catalyst with high activity // *J. Phys. Chem. C*. 2009. 113(47). P. 20156–20160.
- [2] Machado B.F., Serp P. Graphene-based materials for catalysis // *Catal Sci Technol*. 2012. 2(1). P. 54–75.
- [3] Bai S, Shen X. Graphene-inorganic nanocomposites // *RSC Adv*. 2012. 2(1). P. 64–98.
- [4] Osman M.E., Dipheko T.D., Maximov V.V., Sheshko T.F., Markova E.V., Trusova E.A. et al. Higher alcohols synthesis from syngas and ethanol over KCoMoS₂ – catalysts supported on graphene nanosheets // *Chem. Eng. Comm*. 2022. 20 p.
- [5] Jia T.-T., Lu C.-H., Zhang Y.-F., Chen W. A comparative study of CO catalytic oxidation on Pd-anchored graphene oxide and Pd-embedded vacancy graphene // *J. Nanopart. Res*. 2014. 16(2). P. 1–11.
- [6] Trusova E.A., Titov D.D., Afzal A.M. et al. Influence of graphene sheets on compaction and sintering properties of nano-zirconia ceramics // *Materials*. 2022. 15. 20. 7342. 19 p.
- [7] Пономарев И.В., Трусова Е.А., Афзал А.М. Синтез нанокompозита графен-CeO₂ с использованием додециламина // *Физика и химия обработки материалов*. 2022. 5. С. 53–62.
- [8] Ojha G.P., Pant B., Park S.-J. et al. Synthesis and characterization of reduced graphene oxide decorated with CeO₂-doped MnO₂ nanorods for supercapacitor applications // *J. Colloid Interface Sci*. 2017. 494. P. 338–344.

КОМПОЗИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ В СИНТЕЗ-ГАЗ

**Потемкин Д.И., Шилов В.А., Горлова А.М., Рубан Н.В., Шигаров А.Б.,
Зажигалов С.В., Загоруйко А.Н., Рогожников В.Н., Печенкин А.А.,
Собянин В.А., Снытников П.В.**

Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

E-mail: potema@catalysis.ru.

В настоящее время наблюдается мировой тренд на начало активного внедрения водородной энергетики. Одним из главных препятствий на этом пути является проблема хранения водорода. Перспективным подходом к ее решению является применение синтетических топлив, обладающих высокой энергетической плотностью. При избыточной выработке электроэнергии ветрогенераторами, солнечными элементами и атомными электростанциями, она направляется на электролиз воды и производство водорода, который в свою очередь используется для гидрирования диоксида углерода с получением синтетических жидких (бензин, дизель, метанол) или газообразных (природный газ, пропан-бутан) топлив. Такой подход позволяет “обнулить” углеродный след и использовать существующую инфраструктуру.

туру хранения и транспортировки традиционных топлив. Кроме того, это позволяет комбинировать ископаемые и синтетические топлива и обеспечить постепенный переход от первых ко вторым.

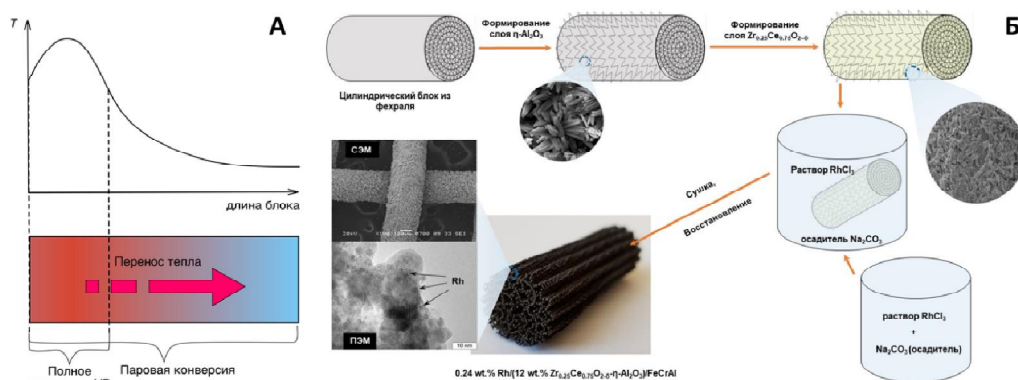


Рис. 1. Типичный температурный профиль в слое катализатора для реакций парциального окисления и автотермической конверсии УВ (А). Схема приготовления композитного $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}-\eta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ катализатора конверсии УВ (Б)

Процессы получения водорода из различных углеводородных (УВ) топлив являются энергонапряженными многомаршрутными химическими реакциями, для эффективного проведения которых необходимо применение селективных и высокопроизводительных катализаторов, которые бы совмещали высокие активность, теплопроводность, коррозионную и термическую стойкость (Рис. 1А).

В докладе представлена стратегия дизайна высокоактивных композиционных структурированных катализаторов для процессов получения синтез-газа и водорода. Эти катализаторы представляют собой системы «наночастицы металлов/наночастицы активного оксида/структурный оксидный компонент/структурированная металлическая подложка» (Рис. 1Б). Структурированная металлическая подложка обеспечивает эффективный отвод/подвод тепла для экзо-/эндотермических реакций, обладает хорошими гидродинамическими характеристиками и облегчает масштабный переход. Структурный оксидный компонент (оксид алюминия) обеспечивает термическую и коррозионную устойчивость и высокую удельную поверхность каталитического покрытия, выполняя защитную функцию для металлической подложки. Активный оксидный компонент (преимущественно оксиды церия-циркония) повышает устойчивость к зауглероживанию за счет кислородной подвижности и поддерживает высокую дисперсность активного компонента за счет сильного взаимодействия металл–носитель. Наночастицы металлов размером 1–2 нм участвуют в активации молекул-субстратов.

В качестве теплопроводящей подложки использованы фехрелевые (FeCrAl) сетки, сформованные в цилиндрические блоки заданных разме-

ров, на которые отжигом формировали слой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и затем по методу Байера наносили покрытие $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ с «дышащей» игольчатой морфологией. Далее методами пропитки и/или осаждения наносили смешанный оксид церия-циркония. Наночастицы Pt, Rh и других металлов были нанесены методом сорбционно-гидролитического осаждения [1].

В докладе обсуждаются результаты систематических исследований закономерностей протекания паровой, автотермической и воздушной конверсии природного газа, сжиженного углеводородного газа, бензина и дизельного топлива на полученных Pt- и Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2- δ} - $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ /FeCrAl катализаторах [2, 3]. Показаны высокая активность, стабильность работы и устойчивость к зауглероживанию композитных катализаторов в условиях реакций. Предложены математические модели реакций с учетом процессов тепло- и массопереноса [4]. Рассматриваются возможности и преимущества применения получаемых синтез-газа и метано-водородных смесей для питания энергоустановок на основе топливных элементов различных типов, турбин и двигателей внутреннего сгорания [5].

Исследована кинетика реакций превращения УВ на Pt- и Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2- δ} - $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ /FeCrAl катализаторах. Предложены математические модели процессов и проведено моделирование эффективности работы блоков различной формы в конверсии дизельного топлива и природного газа. Показано, что основной проблемой с которой необходимо «бороться» является температура горячей точки в начальной части каталитического блока, которая может быть снижена путем выбора оптимальной геометрии блока, увеличения теплопроводности катализатора и увеличением активности в паровой конверсии УВ. Наиболее эффективно применять блоки «блинообразной» формы малой длины и большой ширины, которые наиболее эффективны в адиабатических условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта 21-79-10377.

Литература

- [1] Shoynkhorova T.B., Simonov P.A., Potemkin D.I., et al. // Applied Catalysis B: Environmental 2018. V. 237. P. 237–244.
- [2] Shoynkhorova T.B., Rogozhnikov V.N., Potemkin D.I., et al. // International Journal of Hydrogen Energy 2019 V. 44. P. 9941–9948.
- [3] Potemkin D.I., Rogozhnikov V.N., Ruban N.V., et al. // International Journal of Hydrogen Energy 2020 V. 45. P. 26197–26205.
- [4] Zazhigalov S.V., Potemkin D.I., Snytnikov P.V., et al. // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2020. V. 150. P. 107876.
- [5] Снытников П.В. , Потемкин Д.И., Усков С.И. и др. // Катализ в промышленности. 2018. Т. 18. № 2. С. 16–32.

ЛАЗЕРНО-ДЕСОРБЦИОННАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ И ПРЯМОЙ КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ДЛЯ ШИРОКОГО КРУГА ЗАДАЧ

Пыцкий И.С., Кузнецова Е.С., Буряк А.К.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Россия, г. Москва, 119071, Ленинский пр., 31. E-mail: ivanpic4586@gmail.ru.

Прямой количественный анализ – важнейший метод исследования в современном мире, где главным ресурсом является время. Именно поэтому сегодня востребованы не только универсальные и чувствительные методы исследования, но также и экспрессные. При прочих равных условиях, для работы всегда будет выбран тот метод, который позволяет сэкономить время даже при потере других ресурсов. Одним из важных критериев аналитических методов является пробоподготовка, а именно её сложность и длительность. Потому именно на ускорение пробоподготовки сейчас направлены все усилия учёных. Для ускорения пробоподготовки уже создано множество автоматизированных приборов и аппаратов, которые её значительно ускоряют. Однако любые такие поиски в пределе стремятся к полному исключению этапа пробоподготовки.

Ближе всего к этому подошли масс-спектрометрические методы, которые способны проводить ионизацию образцов непосредственно с поверхности и тем самым характеризовать её состав в конкретной точке. К таким методам относятся поверхностная лазерная десорбция/ионизация (ПАЛ-ДИ), методы бомбардировки быстрыми атомами (ББА), вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС) и, частично, десорбционное электрораспыление (ДЭРИ). Данными методами проведено уже множество исследований и работы эти собраны в больших обзорах [1]. При этом, большая часть работ посвящена исследованию тонких промышленных плёнок и тонких срезов живых тканей. Активно используется так называемый имиджинг – характеристика распределения конкретного соединения на широкой области поверхности путём построения диаграмм распределения. В последнее время это направление стало очень популярным.

В настоящей работе авторы предлагают свой взгляд на применение описанного метода для исследования различного типа поверхностей. В частности, авторы широко используют масс-спектрометрическую визуализацию для поиска коррозионно-активных соединений на металлических поверхностях [2]. Авторами также разработана методика исследования полимерных соединений для определения молекулярной массы и поиска низкомолекулярных примесей (пластификаторов, технических добавок и т.д.) [3].

Основным достижением в этих исследования стала разработка методики количественного анализа с использованием внешних стандартов и новых способов интегрирования сигнала на поверхности. Благодаря новым подходам удалось определить субмикронные количества хлора на поверхности стали после атмосферной коррозии и наличие продуктов отработки рулевых двигателей МКС, оседающих на корпус станции. Определено количество тетраметилтетразена, бензотриазола и других компонентов ракетного топлива.

Литература

- [1] Schulz S., Becker M., Groseclose M.R., Schadt S., Hopf C. // Current opinion in biotechnology. 2019. № 55. P. 51–59.
- [2] Pytskii I.S., Minenkova I.V., Kuznetsova E.S., Zalavutdinov R.K., Uleanov A.V., Buryak A.K. // Pure and Applied Chemistry. 2020. № 92 (8). P. 1227–1237.
- [3] Pytskii I.S., Kuznetsova E. S., & Buryak A.K. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2022. № 96 (10). P. 2215–2221.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ОКСИДА КОБАЛЬТА НА ПОДЛОЖКЕ $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$

Разворотнева Л.С.^{1,2}, Голодухина С.В.², Либерман Е.Ю.³, Егорышева А.В.²

¹Национальный Исследовательский Университет «Высшая школа экономики», г. Москва, Россия.

²ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия.

³ХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия.

Традиционными катализаторами в реакции окисления СО являются композитные материалы, состоящие из оксидной матрицы с нанесенными на поверхность частицами дорогостоящих благородных металлов. Дешевой альтернативой им могут стать оксиды переходных элементов. Одним из перспективных вариантов является оксид кобальта, показавший высокие каталитические свойства при нанесении на инертные подложки: Al_2O_3 , SiO_2 , MgO и др. Использование активных подложек, промотирующих активность CoO_x в процессе окисления СО, существенно увеличит эффективность катализатора. Такой подложкой может служить $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ со структурой розиаита. Благодаря способности к редокс-превращениям, большой вакансионной емкости и высокой подвижности кислорода $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ уже был успешно использован нами в качестве подложки PdO в реакции окисления метана, что говорит о возможности использовать данного антимоноата как подложки для CoO_x .

Образец $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (Ros) синтезирован методом соосаждения с последующим отжигом. Частицы оксида кобальта наносили методом пропитки водным раствором нитрата кобальта ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), после чего эту смесь упаривали, а затем прокаливали при температурах 350, 650 и 900 °С. После отжига частицы оксида кобальта оказывались равномерно распределены на поверхности матрицы (рисунок 1). Средний размер частиц варьировался от 3–5 нм для образцов, отожженных при 350 °С, до 9–11 нм для образцов, отожженных при 900 °С (рисунок 2).

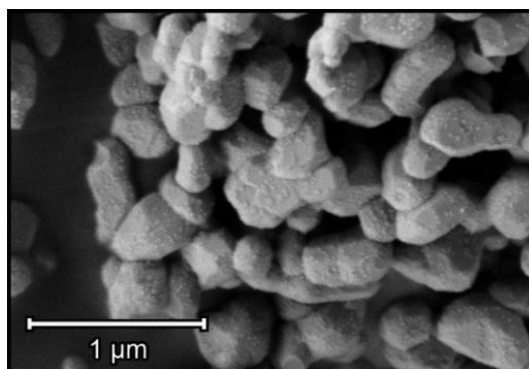


Рис. 1. Микрофотография оксида кобальта на поверхности $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ при температуре отжига 350 °С

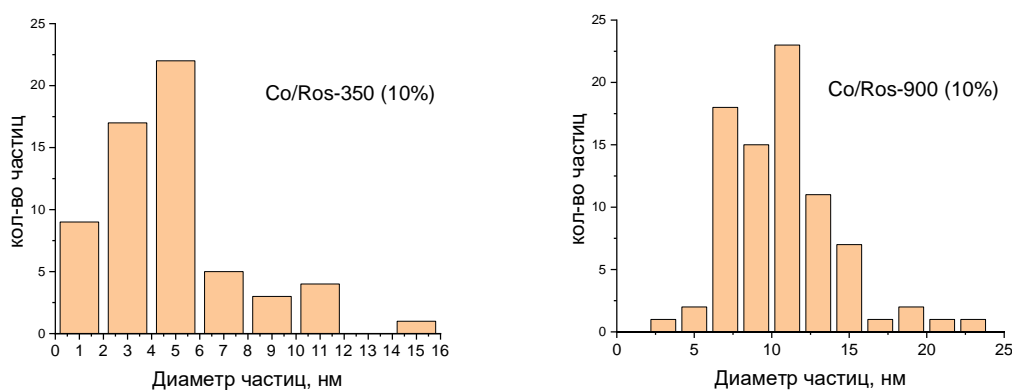


Рис. 2. Графики изменения среднего размера частиц образцов, отожженных при 350 и 900 °С

В каталитических испытаниях наилучший результат показал образец CoO_x/Ros , полученный при отжиге 350 °С: 90 % конверсия CO была достигнута при 219 °С (Рис. 2). Увеличение температуры отжига до 650 и 900 °С привело к падению активности катализатора.

Для сравнения были синтезированы образцы $\text{CoO}_x/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При этом $\text{CoO}_x/\text{Ros}(350\text{ °С})$ оказался более активным в сравнении с $\text{CoO}_x/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($T_{90\%} = 243\text{ °С}$).

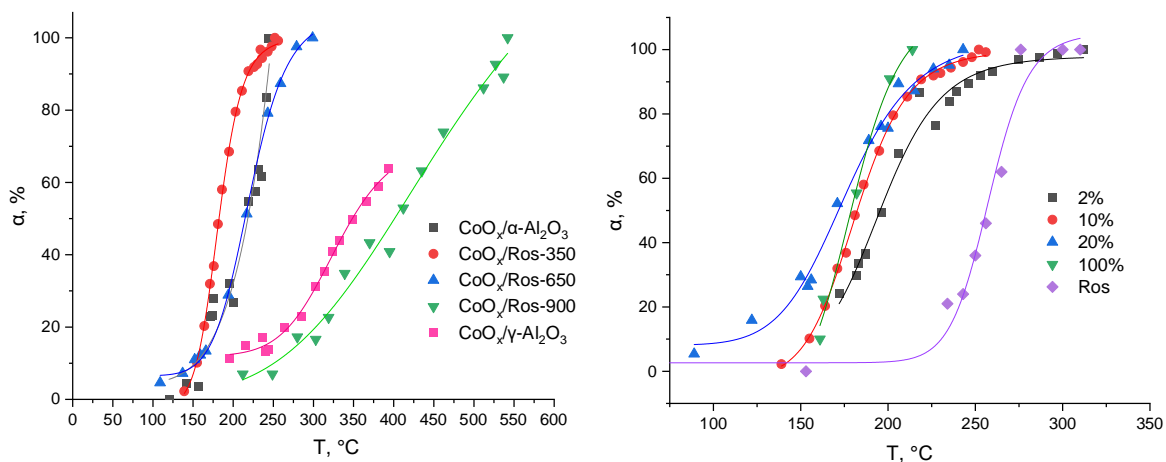


Рис 2. Зависимость степени конверсии СО (α , %) от температуры на катализаторах, полученных при различной температуре синтеза (слева) и концентрации CoO_x на поверхности подложки (справа)

Также была рассмотрена зависимость каталитической активности от концентрации CoO_x : 2, 10, 20, 100 % по молям на поверхности подложки при одинаковой температуре отжига образцов $350\text{ }^\circ\text{C}$. Показано, что изменение концентрации значительного вклада в активность катализатора не вносит (рисунок 2), результаты сопоставимы, но образец со 100 % содержанием оксида все же показал наилучший результат ($T_{90\%} = 202\text{ }^\circ\text{C}$). Стоит отметить, что все образцы нанесенного оксида кобальта показали результат лучше, чем чистый розиаит.

Стоит отметить, что при повышении концентрации оксида кобальта выше 10 %, он начинает спекаться, образуя чистый оксид кобальта, не нанесенный на подложку. Этот факт наводит на мысль о том, что при повышении концентрации оксида кобальта, подложка уже не вносит никакой вклад в его активность (рисунок 3).

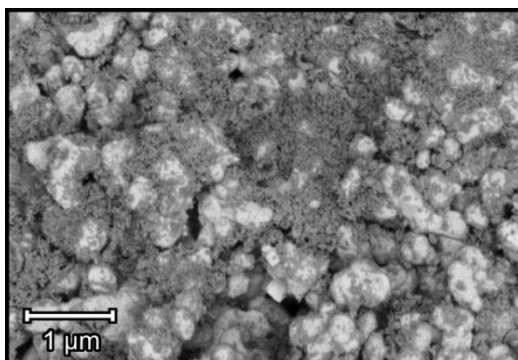


Рис. 3. Микрофотография образца FN-Co/Ros. 350–100 %

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФН № 23-23-00113.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ И ФЛАВОНОИДОВ ИЗ ВОДНО-АЦЕТОНИТРИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ, НА НЕПОЛЯРНЫХ СОРБЕНТАХ

Разницына В.М.¹, Шафигулин Р.В.¹, Куркин В.А.², Буланова А.В.¹

¹Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва (Самарский университет), Россия, г. Самара.

E-mail: v_raznitsyna@mail.ru.

²ФГБОУ ВО СамГМУ Минздрава России.

Большинство растений и трав содержат фенольные соединения, включая флавоноиды и ароматические кислоты [1]. Эти вещества являются биологически активными соединениями (БАС) с широким спектром фармакологической активности и служат действующими веществами многих лекарственных препаратов [1]. В связи с этим, извлечение БАС из лекарственного растительного сырья, оптимизация хроматографических условий качественного и количественного определения состава экстрактов являются актуальными направлениями исследований в фармакологии и в фармацевтике. Изучение сорбции из жидких растворов вышеуказанных БАС является одним из приоритетных направлений высокоэффективной жидкостной хроматографии в ее обращенно-фазовом варианте (ОФ ВЭЖХ). В последнее время большой интерес представляют ионные жидкости (ИЖ) как добавки в подвижные фазы при исследовании сорбции этим методом.

В работе изучена сорбция ряда кислородсодержащих БАС из водно-ацетонитрильных растворов, содержащих имидазолиевые ионные жидкости, на октадецилсиликагеле (SilC18), гексадецилсиликагеле (SilC16) и сверхсшитом полистироле (СПС) методом (ОФ ВЭЖХ).

Объектами исследования являлись ароматические кислоты (галловая, феруловая, бензойная, салициловая, кофейная, хлорогеновая) и флавоноиды ((+)-катехин гидрат, лютеолин, кверцетин, рутин, цинарозид, гесперидин, кверцитрин, изорамнетин, изорамнетин-3-О-Glc). Эксперимент проводили на микроколоночном жидкостном хроматографе Милихром А-02, совместимом с насосом высокого давления Varian ProStar, в диапазоне температур 35÷55 °С при трех длинах волн УФ-спектрофотометрического детектора – 254, 280, 300 нм.

Использовали следующие имидазолиевые ИЖ (2.64 ммоль): 1-бутил-2,3-диметилимидазолий тетрафторборат [C4dMIM][BF₄], 1-бутил-3-метилимидазолий бромид [C4MIM][Br], 1-гексил-3-метилимидазолий бро-

мид [С6МІМ][Br], 1-децил-3-метилимидазолий бромид [С10МІМ][Br], 1-метил-3-октилимидазолий бромид [МС8ІМ][Br].

Добавление ИЖ – солей, имеющих температуры плавления ниже 100 °С и состоящих только из ионов, – в подвижную фазу при хроматографическом анализе позволяет модифицировать свойства элюента и изменить эффективность и селективность разделения [2, 3].

Механизм удерживания в ОФ ВЭЖХ установить сложно. Предполагается, что при добавлении ИЖ в состав водно-органического элюента возникает ряд важных межмолекулярных взаимодействий, которые приводят к экранированию остаточных силанолов модифицированных кремнеземных сорбентов и образованию ионных пар ИЖ с анализируемыми веществами [2]. Неизученным является вопрос о механизме удерживания аналитов на СПС в системах с ИЖ [3].

Из экспериментальных данных были рассчитаны факторы удерживания и термодинамические характеристики сорбции исследуемых соединений.

Показано, что в системах с ИЖ на SilC18 и SilC16 для большинства соединений удерживание увеличивается с увеличением длины алкильного радикала в имидазольном катионе ИЖ ([С4МІМ][Br] < [С6МІМ][Br] < [МС8ІМ][Br] < [С10МІМ][Br]). Факторы удерживания на SilC18 и SilC16 в системе с [С4dМІМ][BF4] имеют промежуточные значения.

Аналогичная тенденция наблюдается для ароматических кислот на СПС. Для флавоноидов наименьшее удерживание на СПС наблюдается в системах с [С10МІМ][Br]. По-видимому, это связано с тем, что эта ИЖ выступает в роли ион-парного агента, образуя объемную структуру. Достаточно объемная гидрофобная ионная пара, вероятно, не способна проникать в поры СПС, и, следовательно, сорбция этого соединения уменьшается. Наибольшее удерживание флавоноидов на СПС наблюдается в системах с [С4dМІМ][BF4], что, вероятно, обусловлено природой аниона.

Кроме того, на СПС изменяется порядок выхода соединений по сравнению с кремнеземными сорбентами. Среди ароматических кислот наибольшей сорбцией на СПС характеризуется феруловая кислота. Это связано с делокализацией электронной плотности в молекуле и возможностью реализации π, π -взаимодействий с сеткой СПС.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00397, <https://rscf.ru/project/23-23-00397/>.

Литература

- [1] Куркин В.А., Куркина А.В., Авдеева Е.В. // Фундаментальные исследования. 2013. № 11–9. С. 1897–1901.
- [2] Ruiz-Ángel M.J., Carda-Broch S., García-Álvarez-Coque M.C. // *Ionic Liquids in Analytical Chemistry*, Elsevier. 2022. P. 203–234.
- [3] Разницына В.М., Шафигулин Р.В., Буланова А.В. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2022. Т. 58. № 6. С. 630–637.

ПЕРЕРАБОТКА КРАСНОГО ШЛАМА В КАТАЛИЗАТОР ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Раш А.А., Конькова Т.В., Либерман Е.Ю., Гайдукова А.М.

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

Красный шлак является отходом переработки бокситов в производстве алюминия и состоит из смеси оксидов железа, титана, алюминия, ванадия, при этом гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ составляет 30–60 %. Из-за высокой щелочности (рН 10–12,5) красный шлак принадлежит к отходам III класса опасности и представляет угрозу вследствие возможного загрязнения почвы, грунтовых и поверхностных вод. Кроме того, шламохранилища занимают значительные площади, что приводит к загрязнению атмосферы шламовой пылью [1].

В настоящее время проводятся многочисленные научные исследования по разработке экономически целесообразных методов переработки красного шлама для дальнейшего применения в качестве коагулянтов, адсорбентов, пигментов и катализаторов.

Целью данной работы являлось исследование возможности переработки красного шлама Богословского алюминиевого завода с целью применения полученного оксида железа в качестве катализатора окисления монооксида углерода самостоятельно, а также допированного оксидом меди.

Для активации красного шлама (КШ) его навеску помещали в раствор 5 %-ной соляной кислоты, полученную суспензию выдерживали при температуре 80 °С в течение 2 часов при постоянном перемешивании. По истечении данного времени смесь охлаждали и отделяли нерастворившийся остаток фильтрованием. К полученному фильтрату добавляли 25 %-ный раствор аммиака до достижения значения рН 10–11, образовавшийся осадок промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ион. Образец сушили при 100 °С в течение 20 часов и прокаливали в муфельной печи при температуре 500 °С в течение 2-х часов, образец обозначен как АКШ. Полученный материал использовали непосредственно в качестве катализатора, а также носителя катализатора. Импрегнирование активного компонента (меди) проводили путем пропитки по влагеомкости из раствора нитрата меди (II), концентрация которого составляла 1 моль/л. Образец (CuO/АКШ) сушили при 90 °С в течение 10 часов и прокаливали в муфельной печи при 550 °С в течение 2-х часов. Для сравнения в качестве носителя использовали не активированный красный шлак CuO/КШ. Содержание меди в катализаторах составило 5 мас. %.

По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии содержание целевого компонента – железа в красном шламе составляет 35 мас. % и является максимальным по отношению к другим металлам (табл. 1). Проведение кислотной обработки образцов красного шлама сопровождается частичным растворением материала, в результате которого происходит переход ионов железа, алюминия, титана в жидкую фазу. Согласно результатам проведенного анализа кислотной вытяжки методом атомно-абсорбционной спектроскопии удается достичь степени извлечения железа порядка 75 мас. %. В результате осаждения ионов железа из кислотной вытяжки аммиаком содержание его в образце возрастает в 1,5 раза и составляет 55 мас. %.

Таблица 1. Элементный состав образцов, масс. %

Образец	Fe	Al	Si	Ca	Ti	S	Cl	Na	O
ЭШ	35,2	4,06	6,65	2,21	3,33	0,51	5,42	1,93	40,69
АЭШ	55,17	2,5	1,58	0,86	0,82	0,2	0,87	-	38

По результатам низкотемпературной адсорбции азота удельная поверхность исходного материала невелика и составляет 18 м²/г (табл. 2). Для образца АКШ характерна развитая пористая структура: так величина удельной поверхности возрастает почти на порядок до 155 м²/г, а объем пор более, чем в два раза. Импрегнирование оксида меди не приводит к существенным изменениям параметров пористой структуры. Величины удельной поверхности и суммарного объема пор уменьшаются незначительно, что обусловлено частичным заполнением пространства пор носителя частицами оксида меди.

Все полученные образцы, были протестированы в реакции окисления СО. Красный шлам проявляет каталитическую активность при температурах выше 400 °С и максимальная степень конверсии 51 % достигается при температуре 650 °С. Образец красного шлама, подвергнутый активации (АКШ) демонстрируют более высокую активность, в данном случае конверсия 90 % достигается при температуре 565 °С.

Таблица 2. Текстульные характеристики и активность образцов на основе красного шлама в реакции окисления СО

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Температура конверсии 50%, °С	Температура конверсии 90%, °С
ЭШ	18	0,119	650	-
АЭШ	155	0,275	473	565
CuO/ЭШ	15	0,102	458	587
CuO/АЭШ	130	0,273	235	268

Сопоставительный анализ результатов исследования активности показал, что для медьсодержащих катализаторов сохраняется аналогичная тенденция – наиболее активными являются образец на основе активированно-

го красного шлама. По-видимому, это связано с двумя факторами более высоким содержанием оксида железа (III), проявляющего собственную каталитическую активность и наличием более развитой удельной поверхности, способствующей увеличению скорости превращения благодаря наличию большего количества активных центров.

Таким образом, для осуществления переработки красного шлама в катализаторы окисления CO необходимо проводить кислотное выщелачивание с последующим выделением из кислотной вытяжки малорастворимых соединений железа гидроксидом аммония, завершать процесс необходимо термической обработкой для образования оксида железа. Применять полученный материал рекомендуется в качестве носителя оксида меди, что позволяет получить высокоэффективные катализаторы очистки газовых смесей от монооксида углерода.

Литература

- [1] Зиновеев Д.В., Грудинский П.И., Дюбанов В.Г., Коваленко Л.В., Леонтьев Л.И. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2018. Т. 61. № 11. С. 843–858.

ПОЛУЧЕНИЕ СКЕЛЕТНОЙ МЕДИ ОБРАБОТКОЙ СПЛАВА ДЕВАРДА ГИДРОКСИДОМ НАТРИЯ

Романенко Ю.Е.

Ивановский государственный химико-технологический университет (ФГБОУ ВО «ИГХТУ»), Россия, г. Иваново. E-mail: romanenko@isuct.ru.

Синтез метанола – крупнотоннажный каталитический процесс, который часто проводят с использованием массивных медьсодержащих катализаторов состава CuO/ZnO/Al₂O₃. В работе изучался способ синтеза скелетного катализатора путём выщелачивания сплава Дебарда. Исследовалось влияние температуры (4÷40 °С), концентрации гидроксида натрия (10÷40 % мас.) и размера фракции сплава (80÷200 мкм) на текстурные свойства образца.

Предварительно сплав Дебарда измельчали на мельнице «Активатор-2SL» в течение 1 минуты при частоте 35 Гц и классифицировали при помощи сит 70, 100, 120 и 140 мкм. Выщелачивание проводили раствором гидроксида натрия при термостатировании и перемешивании в течение 2 часов. Затем образцы отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину в смывах и высушивали с постепенным повышением температуры до 140 °С.

Структуру полученных образцов исследовали с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М. Удельную поверхность и объём пор измеряли с помощью низкотемпературной адсорбции азота на «Sorbi MS» и последующей обработки по методу БЭТ. Элементный состав определяли при помощи рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии.

Анализ параметров синтезированных образцов скелетной меди показал, что влияние температуры на процесс незначительно. Размер фракции исходного сплава также практически не влиял на процесс выщелачивания, только на процесс сушки: образец из мелкой фракции содержал меньше оксидов.

Обработка сплава гидроксидом натрия с высокой концентрацией приводила к значительному уменьшению содержания Al и Zn на поверхности, диспергированию частиц, повышению удельной поверхности и объёма пор.

Автор благодарит Центр коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ за доступ к оборудованию, закупленному при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №21-73-10210, <https://rscf.ru/project/21-73-10210/>.

НАНОКРЕМНЕЗЕМЫ, ДЕКОРИРОВАННЫЕ ОКСИДАМИ КОБАЛЬТА И ЦЕРИЯ, В КАТАЛИЗЕ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО

**Ростовщикова Т.Н.¹, Еуров Д.А.², Курдюков Д.А.²,
Удалова О.В.³, Шилина М.И.¹**

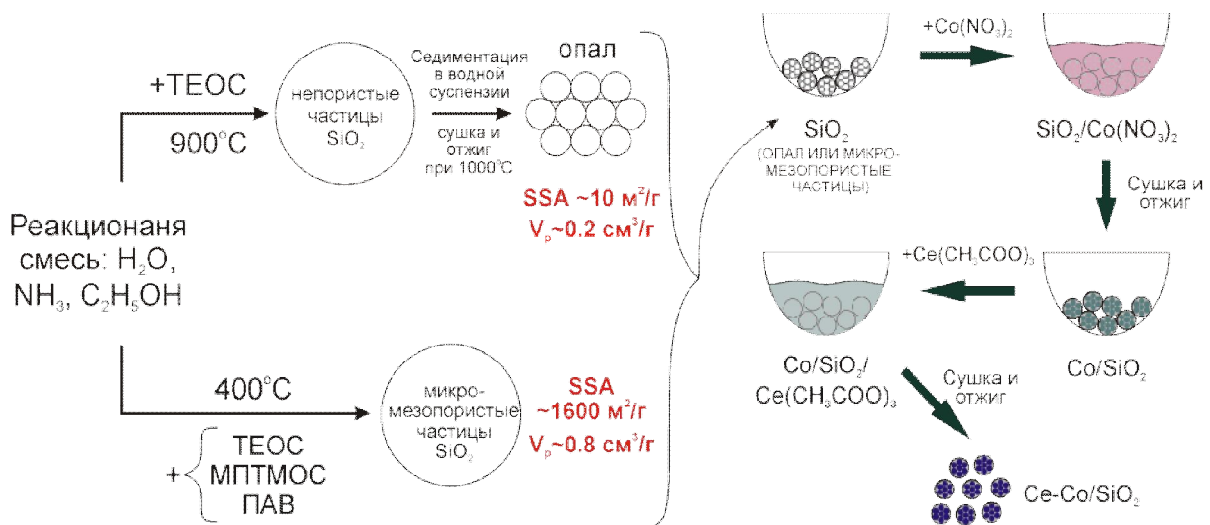
¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Россия, г. Москва. E-mail: t.rost50@mail.ru.

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Россия, г. Санкт-Петербург.

³Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Россия, г. Москва.

Аморфные нанокремнеземы привлекательны для использования в адсорбции и катализе благодаря пористой структуре, высокоразвитой поверхности и возможности регулировать эти характеристики, варьируя условия синтеза. Среди кремнеземов разной пористой структуры, декорированных оксидом кобальта и имеющих удельную площадь поверхности от

10 до 1200 м²/г, неожиданно наиболее активным в катализе окисления СО оказался непористый материал на основе синтетического опала, в котором частицы Co_3O_4 заполняли промежутки между сферами аморфного SiO_2 [1]. В настоящей работе установлено влияние условий синтеза декорированных оксидами Со и Се нанокремнеземов на их строение и каталитическое поведение в селективном окислении СО в избытке водорода (СО-PROX). В качестве матрицы использовали два типа сферических кремнеземов с размером частиц около 500–800 нм: микро- мезопористый кремнезем и синтетический опал. Варьировали степень заполнения кремнеземов оксидами кобальта и церия, их соотношение и порядок введения. Схема синтеза материалов на примере последовательного введения Со, а затем Се приведена ниже:



Содержание Со и Се составляло от 3 до 15 и от 2 до 9 вес %, соответственно.

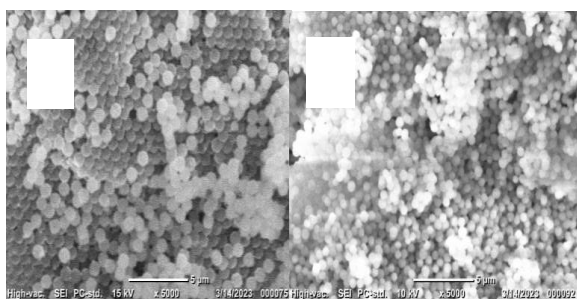
Структура полученных катализаторов (Ce/Co) с указанным на схеме и обратным (Co/Ce) введением компонентов на опале (Si_{op}) и микро-мезопористом кремнеземе (Si_{mm}) изучена методами рентгеновской дифракции, низкотемпературной адсорбцией азота, СЭМ, ПЭМ, РФЭС и ИК спектроскопии. В табл. 1 собраны данные по содержанию, состоянию, порядку введения металлов в кремнеземы и размерам частиц Co_3O_4 , размер CeO_2 во всех образцах около 2 нм. На рис. 1 и 2 приведены изображения полученных образцов и типичные зависимости конверсии СО от температуры. Видно, что конверсия СО уменьшается при повышении температуры, что связано с нежелательным окислением H_2 . Максимально достижимые конверсии CO_{max} и значения T_{max} приведены в табл. 1. Максимальная конверсия > 99 % достигнута на опале, образцы на микро-мезопористом SiO_2 уступают им даже при более высоком содержании Со.

На основании данных ИК-спектроскопии обсуждается корреляция каталитических свойств со способностью оксидов взаимодействовать между собой и силанольными группами на поверхности кремнеземов. В случае

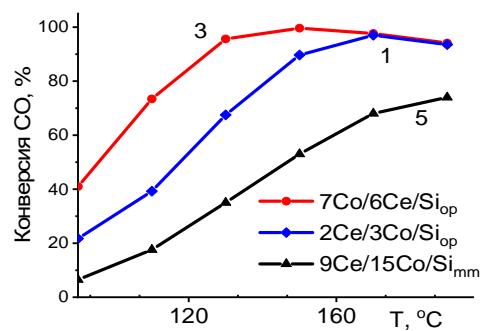
опала предварительное взаимодействие церия с поверхностью кремнезема способствует более равномерному диспергированию кобальта на поверхности $\text{Ce}/\text{Si}_{\text{op}}$ и обеспечивает условия проявления синергического эффекта Co и Ce в катализе.

Таблица 1. Характеристики декорированных Co и Ce кремнезёмов

№	образец	Co, вес%	Ce, вес%	Co_3O_4 , D, нм	$\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$	$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	$\text{CO}_{\text{max}}, \%$
1	$\text{Ce}/\text{Co}/\text{Si}_{\text{op}}$	3	2	25	1.5	1.8	170	97
2	$\text{Co}/\text{Ce}/\text{Si}_{\text{op}}$	3	2	7	1.3	1.9	170	96
3	$\text{Co}/\text{Ce}/\text{Si}_{\text{op}}$	7	6	8	1.2	4.8	150	>99
4	$\text{Ce}/\text{Co}/\text{Si}_{\text{op}}$	7	6	32	0.9	3.3	170	98
5	$\text{Ce}/\text{Co}/\text{Si}_{\text{mm}}$	15	9	5	0.8	1.2	190	75



Дей. 1. SiO_2 өңі абаағай өй і абақої а Ni/Ni і а Si_{op} (а) ө Si_{mm} (б)



Дей. 2. Оаі і абаооої аа қааеңеі і нөе еі і ааөңеө Ni аөү і абақої а 1, 3 ө 5 (1 % CO , 1 % O_2 , 49 % H_2 , 49 % He)

Литература

[1] Eurov D.A., Rostovshchikova T.N., Shilina M.I. et al. // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 579. P. 152121.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТА

Рубцова М.И., Аль-Жажан Я., Глотов А.П.

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Россия, г. Москва.

E-mail: rubtsova.m@gubkin.ru.

Традиционно в качестве источников кремния и алюминия для синтеза упорядоченных алюмосиликатов и цеолитов использовались органосиланы, алюминаты, силикат натрия и оксид алюминия. Однако растущий спрос на цеолиты в совокупности с ужесточением экологических требований привели к тому, что в последнее время все больше внимания уделяется более доступным прекурсорам природного происхождения [1]. В данной работе предложено использование природного материала галлуазита в качестве источника атомов кремния и алюминия для синтеза упорядоченных алюмосиликатов. Галлуазит с химической формулой $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 \cdot nH_2O$ представляет собой нанотрубки, образованные из свернутых слоев каолина [2].

В рамках данного исследования был изучен процесс перекристаллизации галлуазита в упорядоченные алюмосиликаты различной топологии под воздействием кислотных или щелочных агентов в гидротермальных условиях. Соотношение Si/Al в полученных структурах регулировалось путем предварительной химической (кислотной) обработки нанотрубок, а также за счет введения дополнительных источников кремния. Кроме того, было исследовано влияние добавления органических темплатов и продолжительности гидротермальной обработки.

Все полученные материалы были охарактеризованы широким спектром физико-химических методов анализа: рентгенофлуоресцентная спектроскопия, просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), рентгеноструктурный анализ, термогравиметрический анализ, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, термопрограммируемая десорбция аммиака. Были установлены зависимости элементного состава, структуры и морфологии полученных образцов от условий проведения процесса.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, при температуре 190 °С в отсутствие органического темплата галлуазит (соотношение Si/Al = 0,9) перекристаллизуется в низкокремнистый цеолит содалит. В случае применения предварительной кислотной обработки перекристаллизация протекает в направлении образования анальцима (ANA) с морфологией сфер (рис. 1а). Наибольшая степень кристалличности анальцима

достигнута в случае предварительного dealюминирования нанотрубок 2 М H₂SO₄ (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики полученных образцов

Образец	Предварительная обработка ГНТ	Si/Al	Степень кристалличности ANA, %
Z1	600 °С	0,9	0
Z2	1М H ₂ SO ₄ + 600 °С	1,2	46
Z3	2М H ₂ SO ₄ + 600 °С	1,9	88
Z4	5М H ₂ SO ₄ + 600 °С	2,5	80

Образец, синтезированный с применением тетраэтоксисилана (ТЭОС) в качестве дополнительного источника кремния, также обладал структурой ANA, однако характеризовался уникальной морфологией кристаллов, представляющих из себя радиально направленные лучи (рис. 1б).

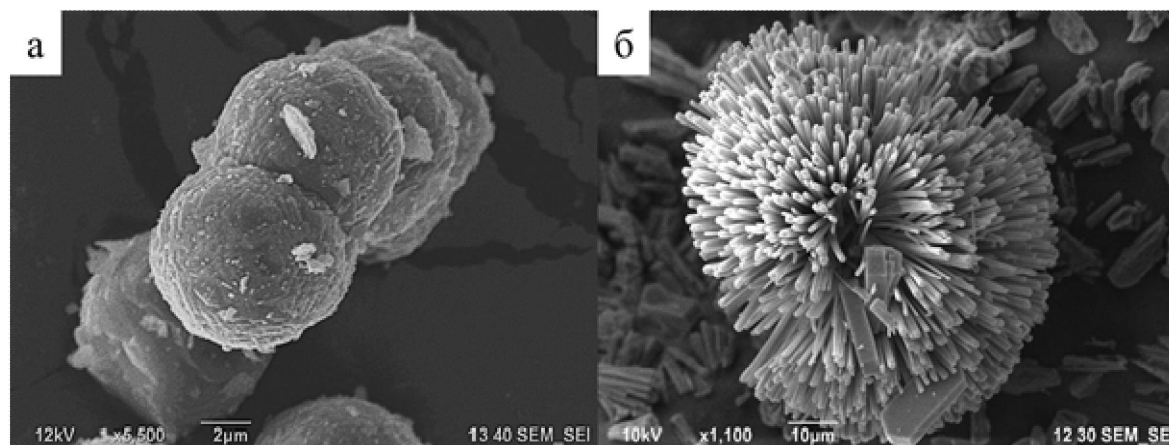


Рис. 1. Снимки СЭМ образцов анальцима, синтезированных на основе травленого 2М H₂SO₄ галлуазита (а) и с применением ТЭОС (б)

На основании полученных результатов были разработаны методики темплатного и бестемплатного синтеза высококремнистых цеолитов типа ZSM-5 на основе ГНТ и приготовлены образцы ZSM-5(т):ГНТ и ZSM-5(бт):ГНТ соответственно. Для получения в материалах необходимого соотношения Si/Al также был использован ТЭОС. В качестве темплата применяли бромид тетрапропиламмония.

На рентгенограммах обоих образцов (рис. 2а) присутствуют рефлексы в области 7–9°, 12–17° и 23–25°, подтверждающие образование фазы MFI, характерной для цеолитов типа ZSM-5. Тем не менее, образец, синтезированный бестемплатным методом, характеризовался меньшей фазовой чистотой MFI и содержал вкрапления силикатного материала кеалита, которые также можно наблюдать на снимках СЭМ полученного материала (рис. 2г). Для обоих материалов характерны изотермы адсорбции-десорбции азота смешанного I + IV типа (рис. 2б), свидетельствующие

о микро-мезопористой структуре синтезированных образцов. Данный факт позволяет сделать вывод о том, что галлуазит выступает не только в качестве источника атомов кремния и алюминия, но и как со-темплат, способствующий образованию мезопор.

На основе полученных цеолитов типа ZSM-5 были приготовлены Pt-катализаторы изомеризации ароматической фракции С-8. Было установлено, что оба катализатора, ввиду наличия иерархической микро-мезопористой структуры, обеспечивают протекание изомеризации параллельно по двум механизмам – моно- и бимолекулярному, что позволяет значительно увеличить конверсию исходного сырья.

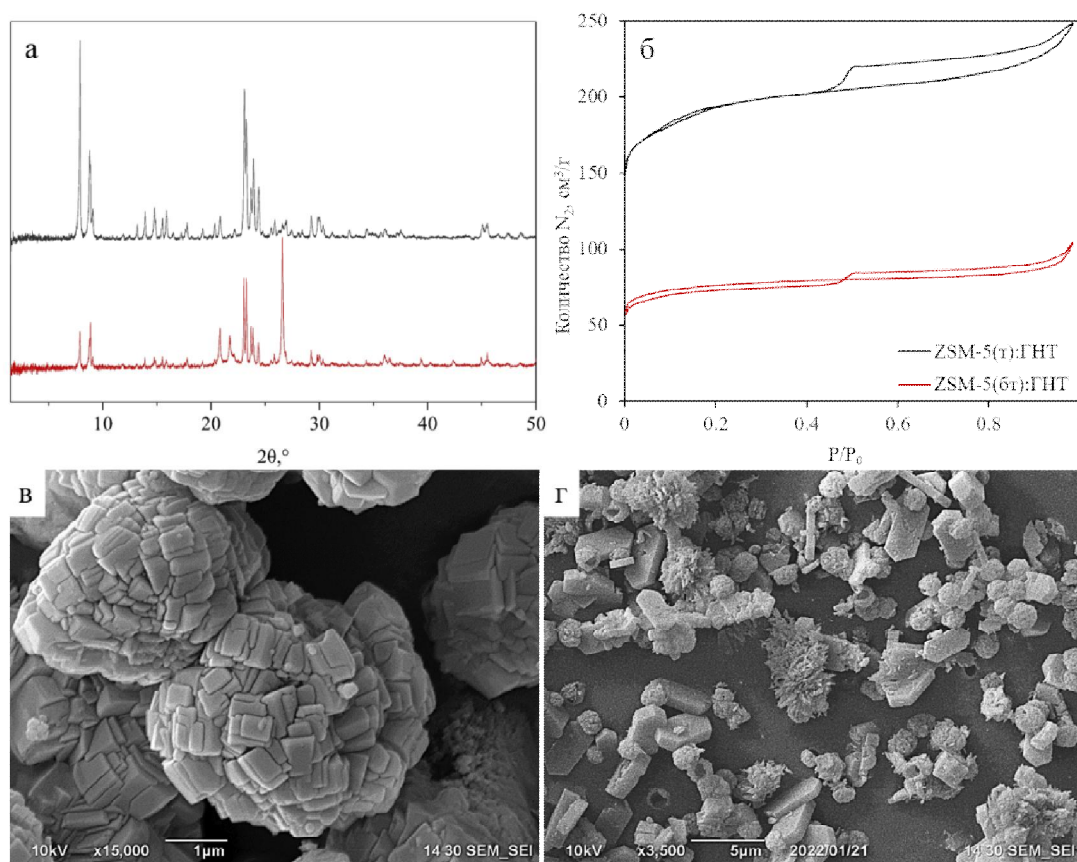


Рис. 2. Рентгенограммы (а) и изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота образцов ZSM-5:ГНТ (б), снимки СЭМ ZSM-5(т):ГНТ (в) и ZSM-5(бт):ГНТ (г)

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания в сфере научной деятельности, номер темы FSZE-2022-0002.

Литература

- [1] Atta A.Y., Jibril B.Y., Aderemi B.O., Adefila S.S. Preparation of analcime from local kaolin and rice husk ash // Applied Clay Science. 2012, Vol. 61, p. 8–13.
- [2] Glotov A., Vutolkina A., Pimerzin A., Vinokurov V., Lvov Y. Clay nanotube-metal core/shell catalysts for hydroprocesses // Chemical Society Reviews, 2021, Vol. 50 (16), p. 9240–9277.

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

**Румянцев Р.Н., Курникова А.А., Афинеевский А.В.,
Осадчая Т.Ю., Севергина Е.С.**

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия,
г. Иваново, Шереметевский пр-т, д. 7.*

E-mail: 326813@bk.ru.

Синтез метанола является одним из важнейших процессов химической промышленности, благодаря которому получается продукт с широким спектром применения. Метилловый спирт используется для производства различных продуктов, включая формальдегид, уксусную кислоту и другие органические соединения. В настоящее время существует ряд технологий и катализаторов, которые позволяют значительно улучшить эффективность и экономичность данного процесса.

Одной из ключевых задач в области катализа является создание новых катализаторов, которые бы обладали высокой активностью и стабильностью при работе на длительных технологических циклах. В этой связи, исследователи по всему миру работают над разработкой новых составов и материалов для катализаторов, а также оптимизацией условий проведения реакции. В докладе будут рассмотрены современные технологии и катализаторы синтеза метанола, а также перспективы развития данной области и разработки в области оксидных $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ катализаторов проведенные в Ивановском государственном химико-технологическом университете.

Процесс синтеза метанола – это сложный химический процесс, который может быть осуществлен различными методами от сухой перегонки древесины до переработки различного углеводородного сырья. Одним из наиболее дешевых и промышленно распространённых способов получения является каталитическая переработка природного газа. Используемые технологии являются крупнотоннажными с производительностью от 100 до 500 и более тысяч тонн в год. Реализуются как в отдельных производствах метанола, так и в совместных технологиях близких производств, таких как аммиак-метанол.

Первый этап процесса – получение синтез-газа, который, в основном, состоит из CO , CO_2 и H_2 . Далее синтез-газ подвергается конверсии на $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ катализаторе, что приводит к образованию метанола [1]. Нельзя не обращать внимания и на тот факт, что до настоящего времени для получения метанола использовались катализаторы зарубежного производства таких стран-производителей как Дания, Англия, Швейцария.

В литературе опубликовано большое количество работ, посвященных разработкам каталитических систем состава $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, многие авторы рассматривают различные вариации метода соосаждения, который реализуется в несколько этапов: осаждение, старение, промыва осадков, фильтрация, сушка, прокаливание и восстановление. Каталитическая активность зависит от таких факторов, как площадь удельной и активной поверхности, распределения пор размерам. Перечисленные факторы существенно зависят от параметров проводимого процесса осаждения (температура, скорость перемешивания и сливания растворов, pH). Широко применяется метод осаждения из аммиачно-карбонатных растворов меди и цинка, так называемые бессточные технологии. Альтернативой методу осаждения является механохимический синтез (МХС), использование которого позволяет получать катализаторы с заданными свойствами, такими как дисперсность, фазовый состав, мифология и распределение пор по размерам. Данный метод широко распространён, как для производства различных оксидных катализаторов, так и для получения компонентов катализаторов [3–6].

В докладе будут обобщены особенности реализуемых технологий синтеза метанола и получения $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, приведены данные по механохимическому синтезу и показаны преимущества этого метода.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-10210, <https://rscf.ru/project/21-73-10210/>.

Литература

- [1] Бочкарев В.В., Волгина Т.Н. Катализаторы получения метанола из синтез-газа // Катализаторы и каталитические процессы. 2011. № 9. С. 18–23.
- [2] Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е. Некоторые закономерности механохимических взаимодействий в оксидных порошках // Стекло и керамика. 2014. № 1. С. 11–16.
- [3] Ильин А.А., Ильин А.П., Смирнов Н.Н., Орлова М.В., Гордина Н.Е. Механохимический синтез и каталитические свойства феррита меди // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2010. Т. 53. № 5. С. 86–90.
- [4] Ильин А.А., Румянцев Р.Н., Жуков А.Б., Ильин А.П. Механохимический синтез железомолибденового катализатора синтеза формальдегида // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 9–10. С. 51–58.
- [5] Румянцев Р.Н., Ильин А.А., Ильин А.П., Панкратова С.П. Механохимический синтез оксида железа из скрапа чугуна // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. № 3. С. 50–53.

РАЗРАБОТКА ИОНООБМЕННЫХ АППАРАТОВ С ПЛОТНЫМ НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО КАТИОНИТА

Рябков А.А., Натареев С.В.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Российская Федерация, г. Иваново. E-mail: natoret@mail.ru.

Проведен анализ современных конструкций аппаратов для ионного обмена и передовых ионообменных технологий обработки воды. Новые высокоэффективные ионитовые фильтры разработаны фирмами «Steinmuller GmbH» (Германия), «Bayer AG» (Германия), «Dow Chemical Company» (США), «Purolite» (США), «Kawasaki Heavy Industries» (Япония), ВНИИ-АМом (Россия) и др. Среди прогрессивных технологий водоподготовки отмечены технологии «Schwebbett» фирмы «Bayer AG» (Германия), «Amberpack» компании «Rohm and Haas» (США), «Upflow Courtercurrent Regeneration» фирмы «Dow Chemical Company» (США), «Rinsebed System» (Германия), «Multistep System» (Германия), «UFD» компании «Degremont» (Франция) и др. Из проведенного анализа литературных источников выявлены тенденции развития ионообменного оборудования, среди которых отметим: 1) увеличение поверхности контакта между ионитом и раствором; 2) организация развитого гидродинамического режима с целью равномерного распределения фаз и устранения застойных зон в аппарате; 3) секционирование рабочего объема аппарата для исключения обратного перемешивания фаз; 4) организация всех стадий очистки воды (сорбция, отмывка, регенерация, взрыхление) в одном аппарате; 5) устранение межслойного перемешивания ионита в фильтре; 6) создание систем автоматизации, контроля, управления и оптимизации ионообменного технологического процесса и др. Отмечено, что традиционное ионообменное оборудование не может быть использована для очистки воды с помощью целлюлозосодержащих ионитов, поскольку последние существенно отличаются по физико-химическим свойствам от синтетических смол. Например, плотность полученных авторами природных катионитов в 1,8 и более раз меньше, чем плотность набухших синтетических ионитов. Авторами получено пять патентов на изобретение, в которых разработаны конструкции ионообменных аппаратов с загрузкой целлюлозосодержащим катионитом. Высокая эффективность работы данных аппаратов обусловлена созданием неподвижного плотного слоя катионита, равномерным распределением потока очищаемой воды по поперечному сечению аппарата, организацией противоточной регенерации катионита, возможностью проведения всех стадий очистки воды в одном аппарате и др.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЕБРА В НИЗКОМОДУЛЬНЫХ ЦЕОЛИТАХ AGLLSX НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОЗДУХА И ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОРОДА

Савельева А.С., Баруздина Е.А., Князев А.С., Мамонтов Г.В.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск. E-mail: blokhina_as@mail.ru.*

В настоящее время существует значительный спрос на высокочистый кислород, который используется в медицине, фармацевтике, военной и аэрокосмической промышленности, в процессах сварки и резки металлов, где требуемая концентрация кислорода составляет не менее 99 %. Одним из способов получения кислорода является адсорбционное разделение воздуха в установках короткоциклового адсорбции (КЦА), основанное на селективной сорбции азота на низкомолекулярных цеолитах LSX с различными внекаркасными катионами (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Li^+ и др.). Эффективным сорбентом для получения кислорода чистотой более 95% является Li-форма LSX цеолита. Для получения высокочистого кислорода требуется дополнительная очистка O_2 от оставшегося аргона. Известно, что частичное замещение Li^+ на катионы серебра в LiLSX цеолите способствует увеличению селективности сорбции как азота, так и аргона из воздуха, позволяя повысить концентрацию получаемого кислорода до 99 % и выше.

Целью настоящей работы являлось установление влияния количества серебра в LiLSX цеолитах на сорбционные свойства по отношению к азоту, аргону и кислороду при комнатной температуре.

В работе приготовлена серия образцов гранулированного цеолита LiLSX с различной степенью замещения Li^+ на катионы серебра. В качестве исходных гранул был выбран промышленный образец гранулированного LiLSX. Предварительно гранулы отмывали дистиллированной водой, затем проводили ионный обмен растворами AgNO_3 различной концентрации (от 0,1 до 2,5 моль/л). Гранулы высушивали под вакуумом при 80 °С, затем прокаливали при 400 °С. Полученные образцы цеолитов были исследованы методами рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции N_2 , рентгенофлуоресцентного анализа, исследована адсорбция азота, аргона и кислорода при 25 °С.

Структуру цеолита до и после ионного обмена подтверждали методом РФА, все образцы цеолитов обладали высокой степенью кристалличности. Увеличение концентрации ионообменного раствора AgNO_3 приводило к увеличению степени замещения катионов лития на серебро. По данным низкотемпературной адсорбции азота установлено, что с увеличением со-

держания серебра в составе гранул наблюдается снижение площади удельной поверхности от 616 до 313 м²/г. Выявлено, что все полученные образцы являются микропористыми. Максимумы на дифференциальных кривых распределения пор по размерам по методу Ховарта-Кавазое для всех образцов соответствуют микропорам 0,54–0,57 нм.

Для оценки сорбционных свойств и возможности применения полученных цеолитов для разделения воздуха и получения кислорода исследовали изотермы адсорбции азота, аргона и кислорода при температуре 25 °С. Из изотерм определяли $K_{Генри}$ и вычисляли селективность разделения основных газов как $K_{Генри}(N_2)/K_{Генри}(O_2)$ и $K_{Генри}(Ar)/K_{Генри}(O_2)$. Установлено, что с введением серебра в структуру цеолита изменяется форма изотермы – в области низких давлений (до 30 кПа) наблюдается резкий рост количества адсорбированного азота (рис. 1а). Наибольшей адсорбционной ёмкостью по отношению к азоту обладает цеолит AgLiLSX с максимальным содержанием серебра (9,8 % мол.). При этом, установлено, что для эффективной адсорбции азота на цеолитах типа LSX обязательно присутствие Li^+ . Также, с введением серебра наблюдается рост количества адсорбированного аргона (рис. 1б) по сравнению с LiLSX. Образцы цеолитов LSX с внекаркасными катионами Li^+ , Ag^+ , и Li^+-Ag^+ практически не адсорбируют кислород.

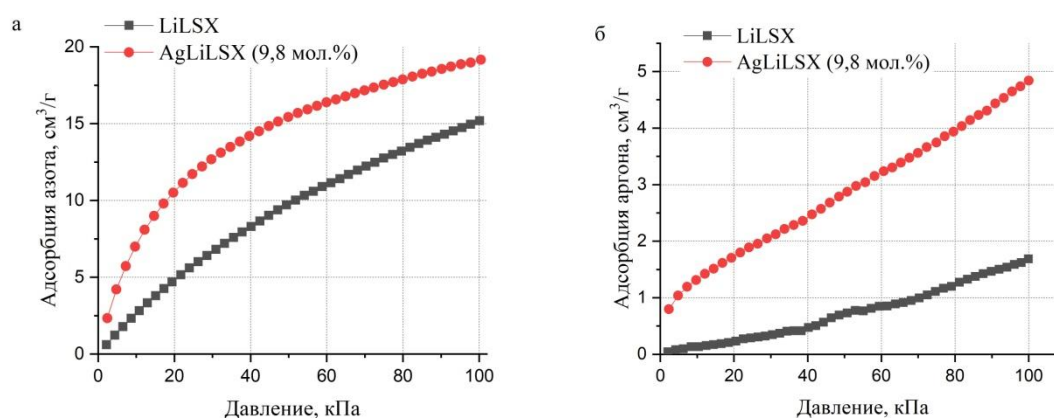


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота (а) и аргона (б) при 25 °С на образцах LiLSX и AgLiLSX

Таким образом, установлено, что образцы гранулированного цеолита AgLiLSX с высокой степенью замещения катионов Li на Ag обладают наибольшей селективностью сорбции как азота, так и аргона по отношению к кислороду и могут быть использованы в установках короткоциклового адсорбции для получения высокочистого кислорода.

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА В УГЛЕРОДНО-МИНЕРАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ МОНТМОРИЛЛОНИТОВОЙ ГЛИНЫ НА СТЕПЕНЬ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

**Савинская Е.А., Буйко М.С., Митрошина А.А.,
Фидченко М.М., Алехина М.Б.**

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Россия, г. Москва. E-mail: fidchenkottm@mail.ru.

Большой интерес для использования в качестве носителей катализаторов окислительного разложения органических веществ пероксидом водорода вызывают гидрофобизированные углеродно-минеральные материалы, получаемые на основе природных глин [1–3].

Шинная крошка имеет в своем составе около 90 мас. % углерода, что делает ее потенциальным сырьем для модифицирования углеродом поверхности катализаторов минеральной природы [4]. Рисовая шелуха по химическому составу [5] состоит из 75–85 мас. % органических соединений, 19–23 мас. % диоксида кремния и до 5 % неорганических примесей металлов. Традиционные способы утилизации рисовой шелухи, такие как сжигание для получения тепла или гниение на полях в качестве удобрения не достаточно эффективны.

Актуальность работы определяется решением задачи утилизации многотоннажных промышленных и сельскохозяйственных отходов и получением продуктов имеющих потребительскую ценность.

Целью данной работы являлось получение железосодержащих углеродно-минеральных материалов на базе природной глины и исследование их каталитических свойств в реакции разложения пероксида водорода в водных растворах.

В качестве сырья для синтеза образцов катализатора (УМК) была использована желтая монтмориллонитовая глина Борщевского месторождения Калужской области, содержание железа в которой составляло ~ 8 мас. %. Для гидрофобизации глины использовали шинную крошку (ШК) – продукт переработки автомобильной резины, изготовитель ОАО «ЧРЗ» (Московская область, г. Чехов), а также рисовую шелуху (РШ), продукт озоления рисовой шелухи после ее пиролиза (ЗРШ) и продукт пиролиза рисовой шелухи (ПРШ) из Краснодарского края.

Общая схема получения гранулированных УМК [4] состояла из тонкого измельчения природной глины, смешения глины и гидрофобизатора, фор-

мования полученной смеси с помощью экструдера, получения гранул требуемого размера, сушки гранул при 105 °С до постоянной массы. Соотношение ПГ: гидрофобизатор составляло 75:25. Пиролиз полученных гранул осуществляли в кварцевом реакторе, температура пиролиза составляла 650–750 °С, продолжительность обработки 2 ч. В экспериментах были получены и исследованы образцы УМК-ШК, УМК-РШ, УМК-ПРШ.

Исследование разложения пероксида водорода в присутствии УМК проводили в статических условиях. Анализ фильтрата проводили методом иодометрического титрования.

Получены данные по элементному составу образцов УМК (таблица 1). В УМК-РШ, УМК-ПРШ и УМК-ЗРШ содержание железа составляло 3–5 мас. %.

Таблица 1. Элементный анализ образцов УМК

Î áðàçãõ	Ýëàì áí òí ùé ñîðå, ì àñ. %										
	Ñ	Î	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Ti	S
ØË	89,44	6,97	–	–	0,10	–	–	–	–	–	1,22
ÓÌ Ê-ÐØ	11,62	49,92	0,15	3,35	4,46	23,71	1,33	0,29	5,63	–	–
ÓÌ Ê-Ï ÐØ	11,41	55,48	–	3,48	4,69	19,15	1,13	0,29	4,40	–	–
ÓÌ Ê-ÐØ	21,51	50,11	0,06	2,73	3,65	17,41	0,96	0,28	3,11	0,20	–

В таблице 2 представлены результаты экспериментов по разложению пероксида водорода в статических условиях в присутствии образцов из исходного сырья (глины, ШК, РШ, ЗРШ и ПРШ) и образцов УМК.

Таблица 2. Результаты опытов по разложению пероксида водорода в присутствии образцов исходного сырья и образцов УМК-ШК, УМК-РШ и УМК-ПРШ.

(С нач H₂O₂ =150 мг/л, рН раствора 10; N р-ра Na₂S₂O₃ =0,05 г-экв/л, V пробы = 50 мл, m_{обр} = 0,1 г, время контакта 1 ч, 70 °С. Ошибка определения C_{ост} H₂O₂ = 2,7 %)

Образец	Объем р-ра Na ₂ S ₂ O ₃ , мл	Остаточная концентрация H ₂ O ₂ , мг/л	Степень разложения H ₂ O ₂ , $a = \frac{(C_{исхH2O2} - C_{остH2O2}) > 100}{C_{исхH2O2}}$, %
Природная глина	5,1	80,3	46,5
ШК	8,5	144,5	4,0
РШ	8,7	147,9	1,4
ПРШ	8,7	147,9	1,4
ЗРШ	6,2	105,4	29,7
УМК-ШК	2,0	34,0	77,3
УМК-РШ	7,8	132,6	11,6
УМК-ПРШ	7,9	134,3	10,4

Из результатов исследования видно, что Борщевская желтая глина обладала каталитическими свойствами в реакции разложения H₂O₂, степень разложения составила 46 %. Немного уступил ей в этом отношении порошок ЗРШ, степень разложения составила 30 %. Лучший результат по ката-

литическому разложению пероксида водорода показал образец, в котором в качестве гидрофобизатора была использована шинная крошка: степень разложения – 77 %.

Для увеличения каталитической активности в реакции разложения H_2O_2 образцы УМК-РШ и УМК-ПРШ были модифицированы ионами Fe^{2+} и прокалены в токе аргона при 500 °С. Результаты исследования каталитического разложения H_2O_2 на образцах УМК-РШ и УМК-ПРШ, модифицированных ионами Fe^{2+} , представлены в таблице 5. Условия проведения экспериментов те же, что для данных в табл. 2.

Таблица 2. Результаты опытов по разложению пероксида водорода на образцах УММ модифицированных железом(II)

Образец	Содержание железа в образце, мг/г	Объем $Na_2S_2O_3$, мл	Остаточное содержание H_2O_2 , мг/л	Степень разложения H_2O_2 , %
УМК-ШК	40,26	0,5	8,5	94
УМК-ШК	112,51	0,2	3,4	98
УМК-РШ	91,4	2,4	40,8	72,8
УМК-ПРШ	63,5	1,9	32,3	78,0

Как видно из результатов таблицы 5, лучшим катализатором разложения H_2O_2 из образцов на основе природной глины следует признать УМК-ШК, степень разложения H_2O_2 на котором составила 98 % при содержании железа в образце 112 мг/г. Модифицирование железом образцов УМК-РШ и УМК-ПРШ позволило увеличить степень разложения H_2O_2 практически в 7 раз. Однако, следует отметить, что образцы УМК-РШ и УМК-ПРШ существенно уступают в каталитической активности в реакции разложения пероксида водорода образцам УМК-ШК с близким содержанием железа.

Литература

- [1] Волков Д.А., Чириков А.Ю., Буравлев И.Ю., Перфильев А.В., Ярусова С.Б., Юдаков А.А. Газофазная тонкослойная гидрофобизация алюмосиликатов в газовой среде углеводородов.// Химическая технология. 2019. Т. 20. № 14. С. 647–651.
- [2] RU 2 235 064 С2. Способ получения гидрофобного дисперсного материала. 27.08.2004.
- [3] Караев С., Шыхалиев К. Экологические проблемы транспортировки нефти и нефтепродуктов и новые методы очистки водной поверхности от нефти и нефтепродуктов. Hannover, EAEN, 2014, 44 с.
- [4] Фидченко М.М., Алехина М.Б., Безносюк А.Н., Варнавская А.Д., Мищенко Е.В. Разработка и исследование углеродно-минерального катализатора на основе природной глины и шинной крошки для реакции окислительного разложения неионногенных поверхностно активных веществ пероксидом водорода в сточных водах.// Кинетика и катализ. 2023. № 3. С. 1–11.
- [5] Нгиа Н.Х., Зенитова Л.А., Зиен Л.К. Комплексная переработка отходов рисового производства с одновременным получением диоксида кремния, лигнина и целлюлозы.// Проблемы региональной экологии. 2019. № 2, С. 5–11.

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ. ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ

Сальников В.С.

ООО Центр «ХромоСиб», г. Омск, ул. Магистральная 39.

E-mail: mail@chromosib.ru.

На всех стадиях добычи, транспорта, переработки и реализации сырья и продуктов в нефтегазовой отрасли контроль их состава и свойств – важная составляющая технологии и коммерции. Основные объекты контроля – газ (природный, попутный, нефтезаводской и проч.), сжиженный (СПГ, СУГ), жидкие нефтепродукты. Помимо углеводородного состава (УВ), который влияет на качество продукта, очень важным показателем является серосодержание в виде органических и неорганических веществ (серосодержащие соединения – ССС). Среди всех аналитических физико-химических методов исследования УВ сырья и продуктов – газовая хроматография занимает ведущее место. Наиболее важными инструментальными элементами хроматографа являются хроматографические колонки, а наиболее эффективными из них – *кварцевые капиллярные колонки (ККК)*.

Группа компаний Центр «ХромоСиб» уже несколько десятилетий занимается наукоемким бизнесом, в т.ч. 17 лет профессионально газовой хроматографией. Проводя собственные НИОКР, разрабатывая новые инструментально-методические решения в хроматографии, мы воплощаем их в лабораторном газовом хроматографе и материалах для хроматографии для решения различных научных, прикладных, промышленных и экологических задач.

Мы можем предложить следующие продукты:

· Специализированный газовый хроматограф «Хромос ГХ-1000» для **нефте-газо-химической** отрасли:

а) Топливные и Подобные Газы (ТПГ). Объект исследования – ПГ, ПНГ, СОГ, СПГ, СУГ, газы: топливный, заводской, контактный, факельный, коксовый, генераторный, НИОКР и другие. Анализируемые компоненты: He, H₂, O₂, N₂, CO, CO₂, УВ C₁-C₈ (H₂S – опционное) в любом *сочетании/соотношении*.

б) НефтеПродукты (НП). Объект исследования – жидкие углеводороды: бензин (товарные /промышленные фракция); керосин; дизель; газойль; нефть; нефтепродукты (НП); синтетические жидкие топлива (СЖТ); конденсат газовый (КГН/ГКС); продукты термического/каталитического крекинга; жидкие УВ каталитических процессов и проч. Методы: имитированная дистилляция; детальный углеводородный анализ (индивидуально-групповой состав, ПИОНА, ОЧ, давление насыщ.паров, плотность); опре-

деление оксигенатов; определение индивидуально бензола, толуола, монометиланилина.

в) Процессы Нефте-Газо-Переработки (ПНГП/НИОКР). Хроматограф может включать комбинацию аналитических каналов из модулей ТПГ и НП под различные задачи – лабораторные/пилотные технологические и каталитические установки изучения процессов нефте-газо-химической переработки и разработки катализаторов и сорбентов: гидроочистка, риформинг, изомеризация, алкилирование, гидрирование/дегидрирование/ароматизация, гидро /термо /кат.крекинг, проц. Фишера-Тропша/ Синтез газ, мембранные технологии, водородная тематика и др.

г) Легкие СероСодержащие Соединения (ЛССС в ТПГ и НП). Определение легких серосодержащих соединений (ЛССС; 20-30 соединений) в углеводородных (УВ) матрицах. УВ-матрицы: чистые газы (этилен, пропилен, бутены); топливные газы; ШФЛУ; СУГ; НП.

- В 2023 г. группа компаний «ХРОМОС Инжиниринг» и Центр «Хромо-Сиб» организует мелко серийное производство кварцевых капиллярных колонок наиболее востребованных типов. Первоочередные фазы: полиметилсилоксан (ПМС) и карбовакс (WAX); окись кремния (аналог GS-GasPro), дивинилбензольный сополимер (аналог PLOT/Q), новая фаза для определения серосодержащих соединений в УВ-матрицах.

ГИДРИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ И СЕРОЕМКОСТЬ АДСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА С ДОБАВКАМИ ОКСИДА ЦИНКА И АЛЮМИНИЯ

**Сальникова Н.В., Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Смирнов Е.П.,
Смирнов Д.В., Никитин К.А.**

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия,
г. Иваново. E-mail: nata_salnikova@list.ru.*

Оксид титана обладает высокой химической стабильностью, термической стойкостью и не является токсичным, что делает его безопасным для использования в различных технологических процессах. Одна из наиболее перспективных сфер применения диоксида титана является очистка природного газа от соединений серы, для этого процесса он должен обладать высокой адсорбционной активностью к соединениям, содержащим серу, гранулы сорбента должны выдерживать высокие механические нагрузки [1–5].

В настоящей работе исходным сырьем служил диоксид титана марки х.ч, поставляемый в виде порошка с плотностью 1,55 г/см³ и удельной поверхностью 5 м²/г. Добавки (ZnO и γ -Al₂O₃) использовались марки х.ч.,

также поставляемые в виде порошка с насыпной плотностью соответственно 0,745 и 1,215 г/см³.

Оксиды цинка и алюминия вводили в состав шихты сорбента с использованием керамического синтеза. Полученную массу гранулировали, влажность массы составляет около 16 масс. %. Затем производили сушку гранул при 40 °С в течение 1 часа и прокаливали при 250 °С в течении 2 часов. Диаметр сформированных гранул составляет 5,0 ± 0,5 мм.

Сероёмкость и гидрирующая способность образцов измерялась по поглощению сероуглерода статическим методом, подробно методика описана в работе [6, 7]. В качестве гидрируемого серосодержащего соединения использовали тиофен.

В таблице приведены составы продуктов реакции восстановления тиофена на каталитических хемосорбентах следующего состава: #1-TiO₂+10% ZnO, #2-TiO₂+ 20 % ZnO, #3-TiO₂+30 % ZnO, #4 – TiO₂+ 40 % ZnO, #5 – TiO₂+50% ZnO, #6 – TiO₂+ 5 % γ-Al₂O₃, #7 – TiO₂+ 10 % γ-Al₂O₃, #8 – TiO₂+ 15 % γ-Al₂O₃.

Экспериментальные данные, приведенные в таблице, позволяют утверждать, что диоксид титана проявляет каталитические свойства в процессе восстановления тиофена, при этом введение в состав каталитического хемосорбента оксидов цинка и алюминия позволяет регулировать селективность процесса в широком спектре соединений.

Таблица. Состав продуктов гидроочистки с использованием различных адсорбционных и каталитических систем

Продукты	Концентрация компонентов, масс. %							
	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8
Бутен-1	–	–	16,8	–	–	–	–	–
Бутадиен	–	–	–	–	–	6,19	91,4	–
Бутан	30,9	34,6	–	–	–	–	–	30,6
цис-Бутен-2	–	–	–	33,8	43,9	–	–	–
Тиофен	–	–	–	17,1	–	–	–	–
2,3-дигидроотиофен	–	22,5	–	–	–	68,0	–	–
2,5-дигидроотиофен	–	–	–	22,8	–	–	–	–
Не идентифицированные пики	да	да	да	да	да	да	да	да

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2021-0010). Теоретическая часть согласована с планом работ Научного совета РАН по физической химии на 2022 (№ 20-03-460-22).

Литература

- [1] Prokof'ev V.Y., Gordina N.E. Comminution and mechanochemical activation in oxide ceramics technology //Glass and ceramics. – 2012. – Т. 69. – №. 1-2. – С. 65–70.[2] Прокофьев В. Ю., Гордина Н. Е. Некоторые закономерности механохимических взаимодействий в оксидных порошках //Стекло и керамика. – 2014. – №. 1. – С. 11–16.

- [2] Gordina N.E., Prokof'ev V.Y., Il'in A.P. Extrusion molding of sorbents based on synthesized zeolite //Glass and Ceramics. – 2005. – Т. 62. – №. 9-10. – С. 282–286.
- [3] Prokof'ev V. Y., Gordina N. E. A study of thermal treatment and hydrothermal crystallization stages in production of granulated NaA zeolite from mechanically activated metakaolin //Russian Journal of Applied Chemistry. – 2013. – Т. 86. – С. 332–338.
- [4] Gordina N.E., Prokof'ev V.Y., Hmylova O.E. Effect of ultrasound on the thermal behavior of the mixtures for the LTA zeolite synthesis based on metakaolin //Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2017. – Т. 129. – С. 1415–1427.
- [5] Ильин А.А., Гордина, Н.Е., Ильин А.П. Механохимический синтез и каталитические свойства феррита меди //Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53. – №. 5. – С. 86–90.
- [6] Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Смирнов Д.В., Смирнов Е.П. и др. Синтез и свойства каталитических хемсорбентов на основе оксида цинка с добавками переходных металлов // Российский химический журнал. – 2022. – Т. 66, № 4. – С. 55–62.
- [7] Афанасьев С.В., Садовников А.А., Гартман В.Л., Обысов А.В., Дульнев А.В. Промышленный катализ в газохимии: под ред. д.т.н. С.В. Афанасьева. Монография. – Самара: АНО «Издательство СНЦ». 2018. 160 с.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ ГИДРООЧИСТКА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА КАК ПРИНЦИП ОПТИМАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРА

Самойлов Н.А.

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия.

E-mail: naum.samoilow@yandex.ru.

Реализованные в промышленности технологические схемы установок гидроочистки весьма консервативны с позиций аппаратного оформления реакторного блока – комплексов параллельно или последовательно функционирующих реакторов, при этом все они по своей технической сущности при одинаковой производительности по сырью эквивалентны одному большому реактору [1]. Рассмотренное в [2] представление состава сырья по сераорганике: разделение сырья на несколько узких фракций с определением в каждой из них совокупности сераорганических компонентов как единого псевдокомпонента, концентрация которого определяется как содержание общей серы, позволяет дифференцировано учесть особенности процесса. Легко гидрируемые псевдокомпоненты требуют при прочих равных условиях процесса гидроочистки дизельного топлива значительно меньшее количество катализатора, чем трудногидрируемые, а так как трудногидрируемая сераорганика концентрируется преимущественно в высококипящих фракциях сырья гидроочистки, то даже деление его на легкую и тяжелую фракции с их последующим раздельным гидрированием позволяет улучшить результаты гидроочистки.

Расчет процесса гидроочистки 100 м³/ч сырья при разделении его на 16 равных по объему узких фракций и, соответственно, с наличием 16 псевдокомпонентов показал, что при любой температурной границе деления сырья на легкую и тяжелую широкие фракции с последующей их отдельной гидроочисткой в двух реакторах P-1 и P-2 суммарный объем необходимого катализатора существенно меньше, чем в единичном реакторе. Анализ расчетных данных показал, что если рассматривать объем катализатора в реакторном блоке как критерий оптимальности процесса R, то зависимость величины R от позиции температурной границы предварительного фракционирования сырья имеет единственный экстремум R=min, при этом при гидроочистке весьма большого количества широкой легкой фракции необходимо загрузить катализатора меньше, чем при гидроочистке значительно меньшего количества тяжелой фазы (табл. 1).

Таблица 1. Сопоставление характеристик одно-, двух- и трехреакторных блоков установок дифференцированной гидроочистки дизельного топлива.

Όαδαεοδαενοεεα δααεοί δί ί αί αεί εα	Δααεοί ου		
	Δ-1	Δ-3	Δ-2
Τ αί ί δααεοί δί υέ αεί ε (R= 231.7 ί ³)			
Δαήι δαααεαί εα ί ηαααί εί ί ί ί αί οί α	1...16		
Δαηοί α ηυδύ, ί ³ /-	100		
Ί δί αί εαεοαεύί ί ηου εί ί οαεοα ηυδύ η εαδαεεα-οί δί ί, ÷	2.31		
Τ αύαί εαδαεεαοί δα α δααεοί δα, ί ³	231.7		
Ααοδδααεοί δί υέ αεί ε (αεί ααεύί υέ ί ί δεί οί R= 134.2 ί ³)			
Όαί ί αδαοοδί υα αδαί εου οεδί εεο οδαεοεε, °N	180–315		315–360
Δαήι δαααεαί εα ί ηαααί εί ί ί ί αί οί α	1...12		13...16
Δαηοί α ηυδύ, ί ³ /-	75		25
Ί δί αί εαεοαεύί ί ηου εί ί οαεοα ηυδύ η εαδαεεα-οί δί ί, ÷	0.78		3.00
Τ αύαί εαδαεεαοί δα α δααεοί δα, ί ³	59.0		75.2
Τ ί δεί αεύί υέ οδαοδδαεοί δί υέ αεί ε (ααδεαί ο ¹¹ - αεί ααεύί υέ ί ί δεί οί ; R= 116.3 ί ³)			
Όαί ί αδαοοδί υα αδαί εου οεδί εεο οδαεοεε, °N	180–292.5	292.5–337.5	337.5–360
Δαήι δαααεαί εα ί ηαααί εί ί ί ί αί οί α	1...10	11...14	15...16
Δαηοί α ηυδύ, ί ³ /-	62.5	25	12.5
Ί δί αί εαεοαεύί ί ηου εί ί οαεοα ηυδύ η εαδαεεα-οί δί ί, ÷	0.60	1.48	3.35
Τ αύαί εαδαεεαοί δα α δααεοί δα, ί ³	37.4	41.9	32.0
Τ ί δεί αεύί υέ οδαοδδαεοί δί υέ αεί ε (ααδεαί ο ¹³ –εί ααεύί υέ ί ί δεί οί ; R= 123.9 ί ³)			
Όαί ί αδαοοδί υα αδαί εου οεδί εεο οδαεοεε, °N	180–270	270–315	315–360
Δαήι δαααεαί εα ί ηαααί εί ί ί ί αί οί α	1...8	9...12	13...16
Δαηοί α ηυδύ, ί ³ /-	50	25	25
Ί δί αί εαεοαεύί ί ηου εί ί οαεοα ηυδύ η εαδαεεα-οί δί ί, ÷	0.49	0.97	3.00
Τ αύαί εαδαεεαοί δα α δααεοί δα, ί ³	24.4	24.3	75.2

Характерно, что при делении сырья гидроочистки на две широкие легкие и тяжелые фракции с последующим делением одной из них на две части с получением средней широкой фракции объем катализатора в блоке реакторов был меньше, чем при делении на две фракции, однако при этом величина R зависела от диапазона температур кипения средней фракции с получением конкретного локального минимума R .

Подбор диапазона температур кипения средней фракции позволяет получить глобальный минимум R для трехреакторного блока, при этом трехреакторная схема по сравнению с двухреакторной позволяет снизить загрузку катализатора в зависимости от варианта формирования средней широкой фракции от 7 до 13 % и довести снижение загрузки катализатора до 50 % от применяемого в настоящее время «условно одnoreакторного» варианта гидроочистки дизельного топлива.

Дальнейшее увеличение числа реакторов в блоке также позволяет снизить суммарный объем катализатора, однако прирост эффективности дифференциальной гидроочистки резко снижается (рис. 1), например, при делении сырья на 16 фракций с их отдельным гидрированием в 16 реакторах загрузка катализатора в них будет последовательно возрастать от 2.3 м^3 в первом реакторе до $23,1 \text{ м}^3$ в последнем и полная загрузка катализатора в реакторный блок составит 108.5 м^3 , что лишь на 7.8 м^3 меньше глобального оптимума трехреакторной схемы (табл. 1), приводя при этом к чрезмерному усложнению и удорожанию реакторного блока.

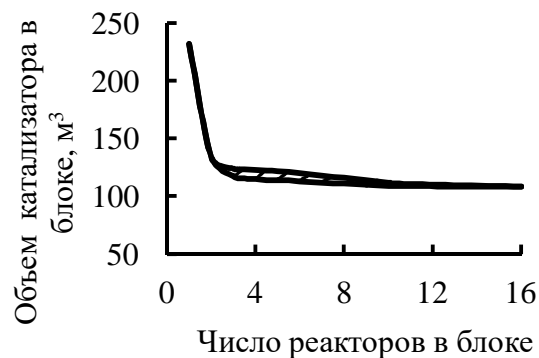


Рис.1. Зависимость суммарного объема катализатора в реакторном блоке от числа реакторов (заштрихована область локальных экстремумов)

Таким образом, реализация дифференциальной гидроочистки в двух- и трехреакторной схемах является весьма перспективной.

Литература

- [1] Samoilov N. A. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2021. V. 55. № 1. P. 99–109.
- [2] Samoilov N.A. //Материалы V Всероссийской конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». 30 июня-5июля 2021. Иваново. 2021. С. 231–234.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРЕХРЕАКТОРНОГО БЛОКА УСТАНОВКИ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Самойлов Н.А.

Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, Россия.

E-mail: naum.samoilow@yandex.ru.

Математическое моделирование процесса гидроочистки весьма осложняется наличием в сырье десятков различных по природе сераорганических компонентов. В связи с этим при моделировании трехреакторного блока исходное сырье рассматривалось как совокупность 16 узких фракций, в каждой из которых все сераорганические компоненты объединялись в единый псевдокомпонент, анализируемый на содержание общей серы. В ректификационной колонне сырье ($100 \text{ м}^3/\text{ч}$, фракция дизельного топлива $180\text{--}360 \text{ }^\circ\text{C}$) с суммарным содержанием серы 10750 ppm разделялось на легкую, среднюю и тяжелую фракции, которые гидрировались отдельно (рис. 1) до содержания серы 10 ppm .

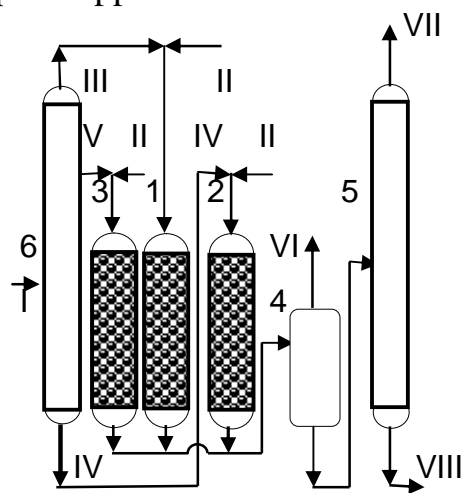


Рис.1. Схема трехреакторного узла установки гидроочистки

- 1 – реактор R-1, 2 – реактор R-2, 3 – реактор R-3, 4 – сепаратор, 5 – стабилизатор,
6 – ректификационная колонна, I – сырье, II – водородсодержащий газ (ВСГ),
III – легкая фракция сырья, IV – тяжелая фракция сырья, V – средняя фракция сырья,
VI – рециркулят ВСГ, VII – углеводородный газ, VIII – очищенное дизельное топливо

Стационарная математическая модель реактора позволяла детально исследовать кинетику процесса, предусматривала допущение изотермичности процесса и гидродинамику идеального вытеснения квазигомогенного потока реакционной смеси и представляла собой систему из 16 дифференциальных уравнений вида

$$\frac{dC_{Si}}{d\tau} = -K_i C_{Si}$$

где C_{Si} и K_i концентрация псевдокомпонента (ppm) и эффективная константа скорости реакции псевдокомпонета в i -й узкой фракции сырья (ч^{-1}) в форме

$$C_{Si} = 5000 + 11500 i / 16, \\ K_i = i + 1.$$

Анализ кинетики гидроочистки каждой узкой фракции в составе широких фракций (рис. 2), показывает что глубокая очистка широких фракций лимитируется псевдокомпонентами наиболее тяжелых узких фракций.

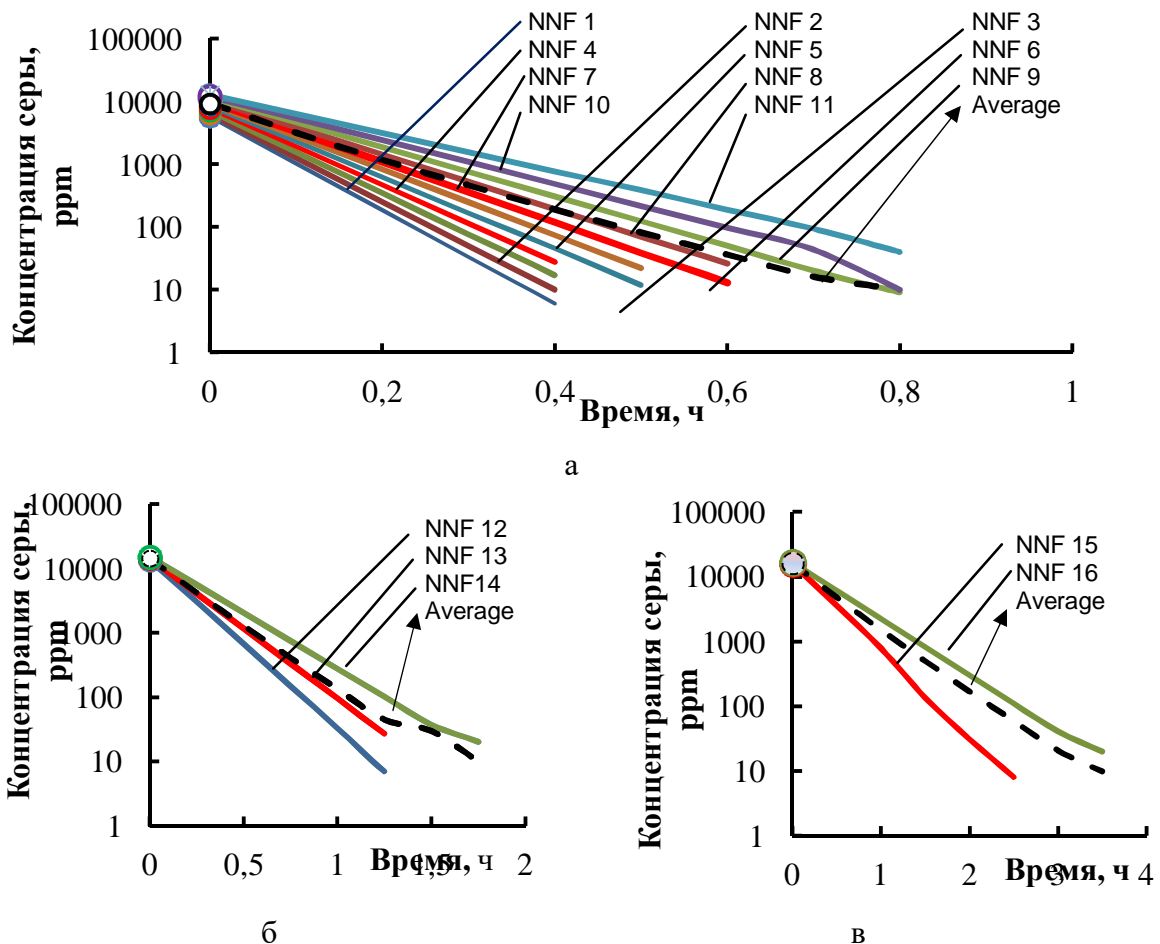


Рис.2. Кинетика гидроdesульфуризации псевдокомпонентов в узких фракциях, формирующих сырье реакторов R-1 (а), R-3 (б) и R-2 (в) (NNF- номера узких фракций, average – общая сера в широкой фракции)

При выборе температурных границ средней широкой фракции любой принятый набор узких фракций, составленный из последовательности утяжеляющих узких фракций легкой широкой фракции и облегчающих узких фракций тяжелой широкой фракции, обеспечивает монотонное изменение объема катализатора, загружаемого в реактор R-3 (рис. 3), в то время как расчетный объем общей загрузки во все три реактора также имеет минимум (рис. 4), как и для схемы реакторного блока с двумя реакторами.

Однако, если расчет двухреакторной установки гидроочистки позволяет определить единственный минимум загрузки катализатора в реакторный блок, при расчете трехреакторной установки образуется множество локальных экстремумов минимального типа в зависимости от вида формируемой средней фракции, поступающей в реактор R-3, и при поиске глобального экстремума необходимо использовать метод сканирования с последовательным изменением диапазона узких фракций, которые образуют среднюю фракцию.

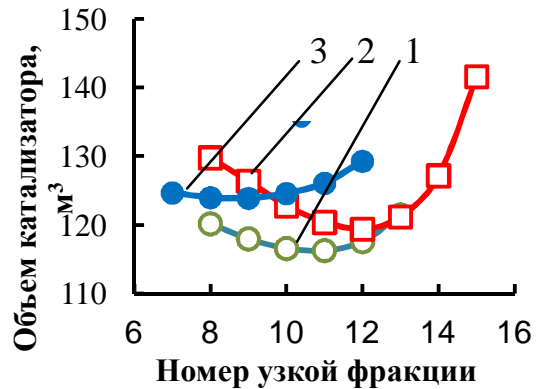
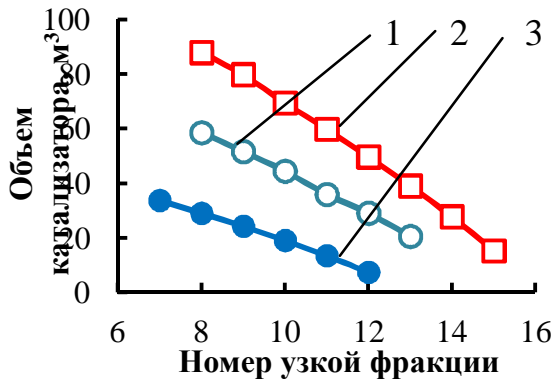


Рис. 3. Зависимость объема катализатора от номера узкой фракции для трех вариантов загрузки в реактор R-3: 1 – от 8 до 15, 2 – от 8 до 13, 3 – от 7 до 12.

Рис. 4. Зависимость объема катализатора от номера узкой фракции для трех вариантов загрузки в реакторный блок: 1 – от 8 до 15, 2 – от 8 до 13, 3 – от 7 до 12.

Дополнительной особенностью вариативности решаемых задач по оптимизации трехреакторной схемы гидроочистки является возможность не только минимизации загрузки катализатора в отдельном варианте распределения узких фракций дизельного топлива по легким, средним и тяжелым широким фракциям, но и выбора такого варианта моделируемой схемы, что при суммарном объеме, достаточно близком к глобальному минимуму для общей загрузки катализатора, для всех трех реакторов потребуются достаточно близкие по величине загрузки катализатора, что позволяет разрабатывать проектируемые реакторы как идентичное оборудование.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ОКСИДА АЗОТА (I)

Сахарова Ю.Н., Ильин А.А., Птицына К.О.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, г. Иваново. E-mail: Ilyin@isuct.ru.

В последнее время применение ферритовых наночастиц в качестве катализаторов в органических и неорганических процессах получили большое распространение. В обзоре [1] представлены исследования по применению наноразмерных ферритов кобальта, никеля, меди и цинка в качестве гетерогенных катализаторов в различных технологических процессах. К преимуществам ферритных катализаторов, обладающих каталитическими свойствами, относят возможность их лёгкого извлечения из реакционной среды и высокой активностью. В данной работе изучен процесс восстановления феррита кобальта и выявлены его стадии.

Целью работы является исследование процесса восстановления феррита кобальта в интервале температур 150–700 °С, выявление стадий процесса и идентификация продуктов реакции.

Для получения феррита кобальта использовали оксалат кобальта $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и оксалат железа $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а процесс синтеза осуществляли согласно методике, изложенной в работе [2]. Процесс синтеза осуществляли путем совместной механической активации исходных компонентов в лабораторной ролико-кольцевой вибрационной мельнице VM-4 (Чехия) с частотой колебаний 930 мин^{-1} .

На рисунке 1 представлены спектры термопрограммированного восстановления CoFe_2O_4 водородом для изучения влияния восстановительных условий на структуру катализатора. Данный процесс многостадийный, проявляется в наличии нескольких максимумов на кривой ТПВ- H_2 , протекающие полностью до конечных продуктов с образованием сплава CoFe .

Как видно из рисунка 1, профиль H_2 -ТПВ можно разложить на две основные стадии восстановления: первый сформировался около 354–454 °С, что связано с восстановлением CoO до металлического кобальта (Co^0) в сочетании с восстановлением Fe_2O_3 до Fe_3O_4 , оба присутствуют в ферритной фазе. Вторая стадия восстановления CoFe_2O_4 происходит ступенчато с образованием ионов железа от Fe^{3+} до Fe^{2+} при температуре 450 °С с образованием фазы Fe_3O_4 со структурой шпинели.

Для выявления структурных превращений, сопровождающих восстановление феррита кобальта до металлов, были проведены исследования методом рентгенофазового анализа.

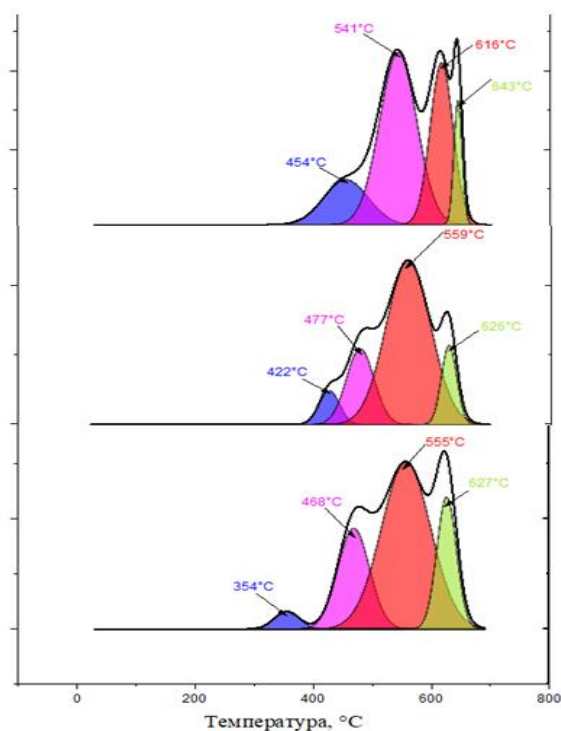


Рис 1. Термопрограммированное восстановление CoFe_2O_4 с различным соотношением K_2CO_3 . а – 5 %, б – 10 %, в – 15 %

На рисунке 2 представлены рентгенограммы образцов, полученных восстановлением при различной температуре. На первом этапе удаляется избыток кислорода, что сопровождается увеличением параметра решетки. Увеличение параметра решетки коррелирует с изменениями состава поверхности (обогащение катионами железа), выявленными методом РФА. На втором этапе Fe^{3+} катионы восстанавливаются до Fe^{2+} , а катионы железа переходят из структуры шпинели в рентгеноаморфную фазу FeO .

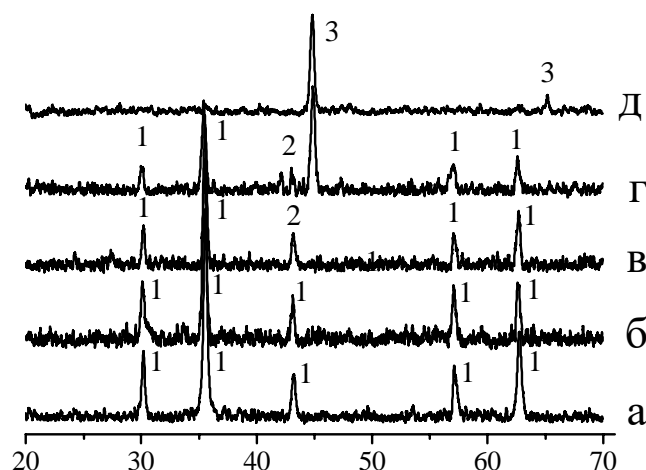


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов восстановления $\text{K}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$.
1 – CoFe_2O_4 , Fe_3O_4 , 2 – CoO , 3 – CoFe а – исходный образец.
Температура восстановления: б – 350 °С, в – 450 °С, г – 600 °С, д – 700 °С

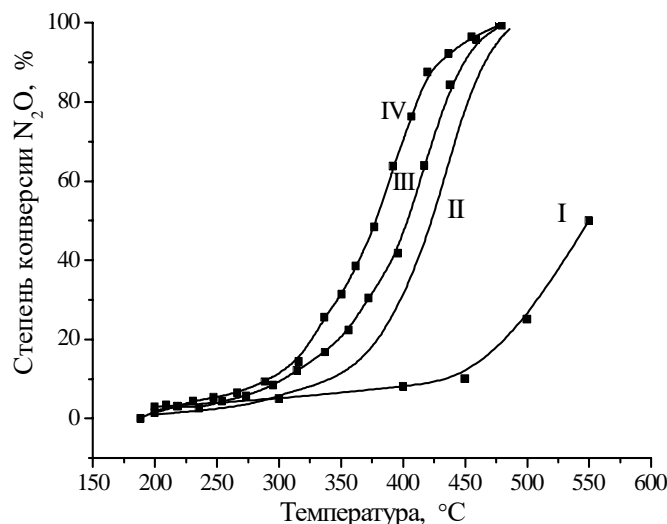


Рис. 3. Каталитическая активность $K_2CO_3/CoFe_2O_4$. I – $CoFe_2O_4$, II- $CoFe_2O_4+15\%$ K_2CO_3 , III- $CoFe_2O_4+10\%$ K_2CO_3 , IV- $CoFe_2O_4+5\%$ K_2CO_3

Исследование каталитической активности образцов $CoFe_2O_4$, модифицированного катионами калия 5–15 % в реакции разложения закиси азота показало, что разложение N_2O в присутствии оксида калия существенно выше по сравнению с чистой кобальтовой шпинелью. Как следует из рисунка 3, наиболее активным катализатором в реакции разложения N_2O является образец $CoFe_2O_4$ с добавлением 5 % K_2CO_3 .

Практическая часть работы выполнена в рамках плана работ лаборатории синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья (созданной при поддержке Минобрнауки РФ на 2012–2022) тема №FZZW-2020-0010.

Литература

- [1] Borges A.C.P., Onwudili J.A., Andrade H., Alves C., Ingram A., Vieira de Melo S., Torres E. Catalytic Properties and Recycling of $NiFe_2O_4$ Catalyst for Hydrogen Production by Supercritical Water Gasification of Eucalyptus Wood Chips. *Energies* 2020, 13, 4553.
- [2] Иванова Ю.А., Сутормина Е.Ф., Исупова Л.А. Низкотемпературное разложение N_2O на оксидах $1\% Cs/Mg_xCo_3 - xO_4$ ($x = 0-0.9$). Кинетика и катализ. – 2020. – Т.61. – № 4. – с. 577–584.
- [3] Ильин А., Сахарова Ю., Птицына К., Сейоум М., Смирнов Н., & Астраханцева И. (2023). Термопрограммированное восстановление феррита кобальта водородом. *Российский химический журнал*, 67(1), 57–63.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ НА ПРОЦЕСС ОЧИСТКИ КОНВЕРТИРОВАННОГО ГАЗА ОТ CO₂

Сейоум М.Б., Иванова Т.В., Трошина М.С.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия,
г. Иваново. E-mail: karbon37@bk.ru.*

В условиях промышленного агрегата производства аммиака из метанола и аммиака образуется преимущественно метиламин (CH₃)NH₂ и диметиламин (CH₃)₂NH₂. В производстве аммиака для очистки конвертированного газа от CO₂ используются горячие активированные поташные растворы, которые поглощают органические примеси, которые образуются на стадиях низкотемпературной и среднетемпературной конверсии CO. Эти примеси снижают производительность стадии очистки, вспенивания раствора. Одной из причин образования пены при очистке газа от CO₂ является наличие в растворе продуктов трансформации органических веществ. Калий, попадая на поверхность никель-алюминиевого катализатора, образует плотную корку и заполняет поровый объем слоя катализатора, вследствие чего снижается механическая прочность катализатора метанирования. Вспенивание раствора приводит к снижению производительности агрегата в целом. При этом состояние раствора – абсорбента со временем может ухудшаться из-за взаимодействия компонентов раствора под действием температур.

Таким образом, важной задачей стоит изучение причин вспенивания поташных растворов, применяемых на стадии очистки от CO₂.

Работа проводилась по следующим направлениям:

- 1) изучение влияния концентрации K₂CO₃ на вспениваемость раствора «Карсол»;
- 2) изучение влияния метанола на вспениваемость поташного раствора;
- 3) изучение влияния аминов на вспениваемость раствора «Карсол»;
- 4) изучение влияния температуры на образование продуктов осмоления в растворе поташа и влияние их на вспениваемость раствора поташа.

Для этого в лабораторных условиях готовились модельные растворы различных концентраций поташа для последующего введения в раствор «Карсол» различных концентраций метанола, аминов, а также воздействие температур на модельные растворы.

На рисунке 1.1 представлена зависимость высоты пены (а) и времени ее оседания (б) от концентрации K₂CO₃.

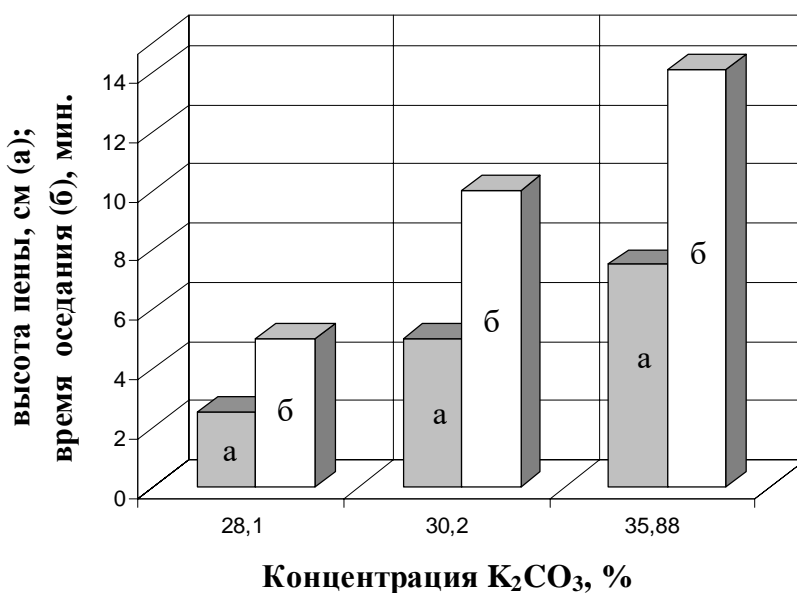


Рис. 1.1. Зависимость высоты пены (а) и времени ее оседания (б) от концентрации K_2CO_3

Показано, что увеличение концентрации K_2CO_3 способствует увеличению пенообразования и времени оседания пены.

На рисунке 1.1 представлена зависимость высоты пены от концентрации метанола в растворе «Карсол».

Установлено, что при введении метанола (рис. 1.2) в раствор в количестве 50 мг/л высота пены остается на том же уровне (4,8 см), что и в исходном растворе. Увеличение концентрации метанола в 2–2,5 раза не приводит к значительному увеличению пенообразования раствора (5 см и 5,2 см соответственно). Время оседания пены при различных концентрациях метанола не изменялось и оставалось на уровне 7 секунд.

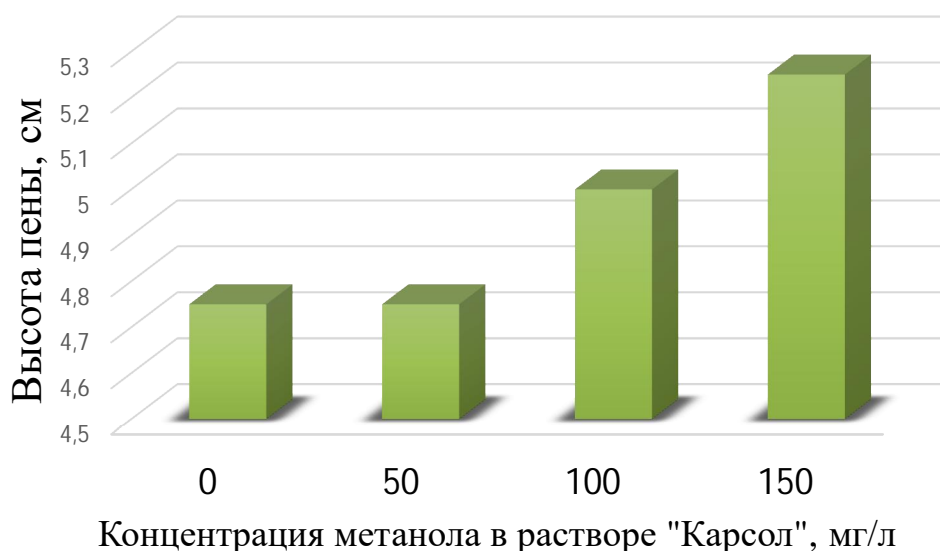


Рис. 1.2. Высота пены раствора «Карсол» от концентрации метанола

На рисунке 1.3 представлена зависимость высоты пены от концентрации аминов в растворе.

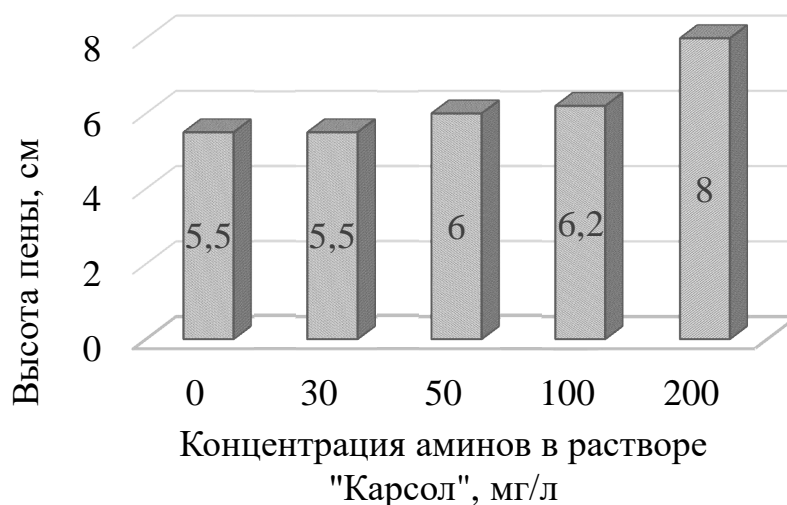


Рис. 1.3. Высота пены раствора «Карсол» от концентрации аминов

Установлено, что при концентрации аминов 30–100 мг/л в растворе «Карсол» высота пены увеличивается незначительно на 0,2–0,4 см, при увеличении концентрации аминов до 200 мг/л высота пены достигает 7,5 см.

Продукты разложения аминов могут быть проблематичны. Они реагируют с кислородом, содержащемся в сырьевом газе. Первичные и вторичные амины легко окисляются. Третичные амины имеют свойство понижать поверхностное натяжение, поэтому для вспенивания раствора третичных аминов требуется меньше органических кислот.

Органические кислоты также уменьшают эффективность абсорбции кислых газов, образуя теплоустойчивые соли.

Тонкодиспергированное железо усиливает разложение амина, которое в свою очередь увеличивает содержание органических кислот в растворе и стабилизацию пены.

Таким образом, можно предположить, что термическое воздействие на модельный раствор «Карсол» приведет к разложению аминов, что в свою очередь может способствовать увеличению пенообразования. Для этого модельные растворы «Карсол», содержащие амины в своем составе подвергались выдержке в течение 24 часов при температурах 120–140 °С, в дальнейшем выполнялся анализ вспениваемости раствора «Карсол». Установлено, что под воздействием температуры в растворе «Карсол» происходит деструкция аминовых соединений, образуются продукты осмоления, которые способствуют интенсификации пенообразования раствора «Карсол», при этом с увеличением температуры процесс идет интенсивнее.

На рисунке 1.4 представлена зависимость высоты пены от содержания продуктов осмоления в растворе «Карсол». Показано, что увеличение концентрации продуктов осмоления приводит к интенсивному пенообразованию, высота пены при содержании смолистых 2 % достигает 25 см, при нормальной работе этот показатель не должен превышать 4,5 см.

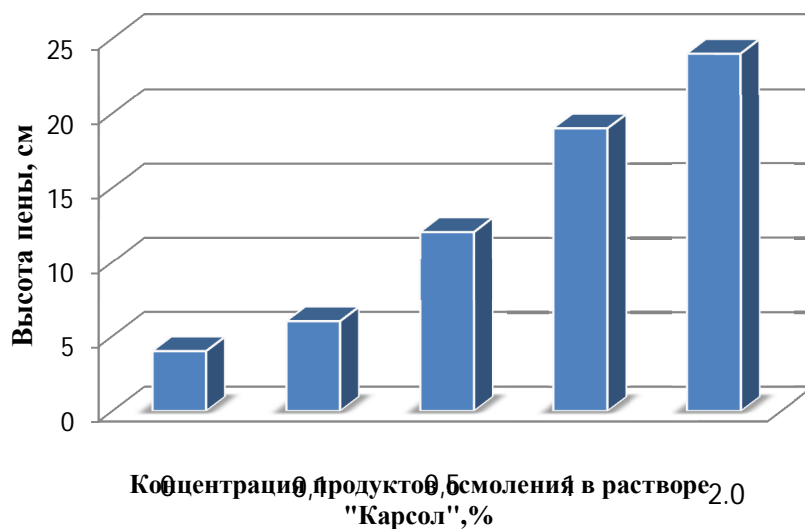


Рис. 1.4. Зависимость высоты пены раствора «Карсол» от концентрации продуктов осмоления.

В таблице 4.1 представлены составы модельных растворов, подвергавшихся термическому воздействию при температуре 140 °С, время выдержки 24 часа, а также результаты вспениваемости этих растворов.

Таблица 1. Составы и высота пены модельных растворов

Составы модельных растворов	Высота пены, см
КОН+СО ₂ (рН 10,33)+0,5 V ₂ O ₅ +2,0 % аминов	Более 23
КОН+СО ₂ (рН 10,33)+0,5 V ₂ O ₅ +1,5 % аминов	18,0
КОН+СО ₂ (рН 10,33)+0,5 V ₂ O ₅ +1,0 % аминов	5,5
КОН+СО ₂ (рН 10,33)+0,5 V ₂ O ₅	4,0

Установлено, что увеличение содержания аминов под действием повышенных температур приводит к значительному увеличению высоты пены. На практике увеличение высоты пены раствора «Карсол» можно отследить по увеличению уровня в абсорберах или регенераторах, а также по перепаду давления в аппаратах. При этом происходит проскок СО₂ на выходе из абсорбера. На рисунке 1.5 представлена зависимость содержания СО₂ от уровня в абсорбере и от перепада давления.

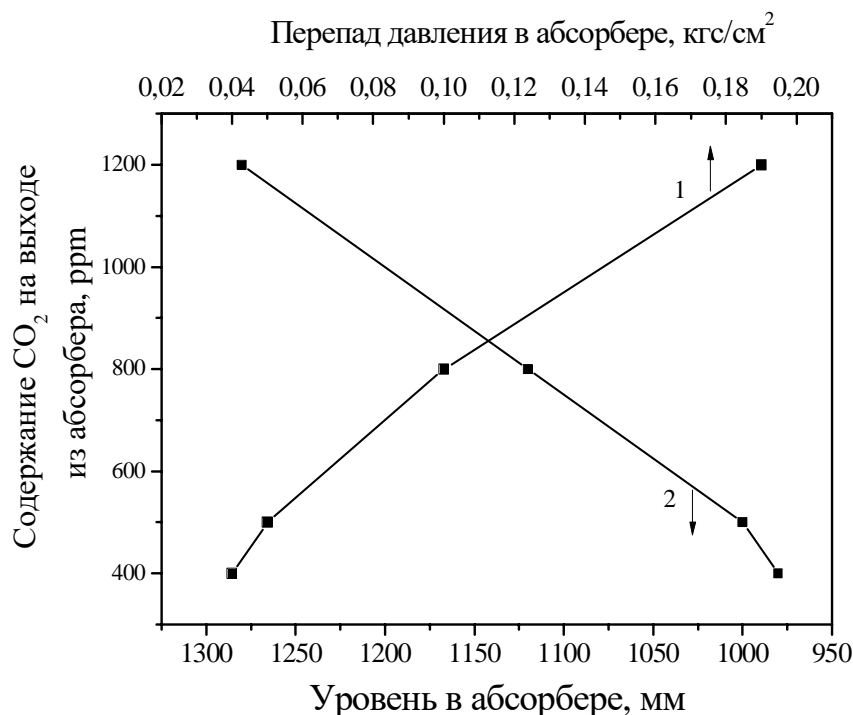


Рис. 1.5. Зависимость содержания CO₂ от перепада давления(1) и уровня в абсорберах (2)

На рисунке 1.6 представлена зависимость высоты пены раствора «Карсол» от вводимых примесей.

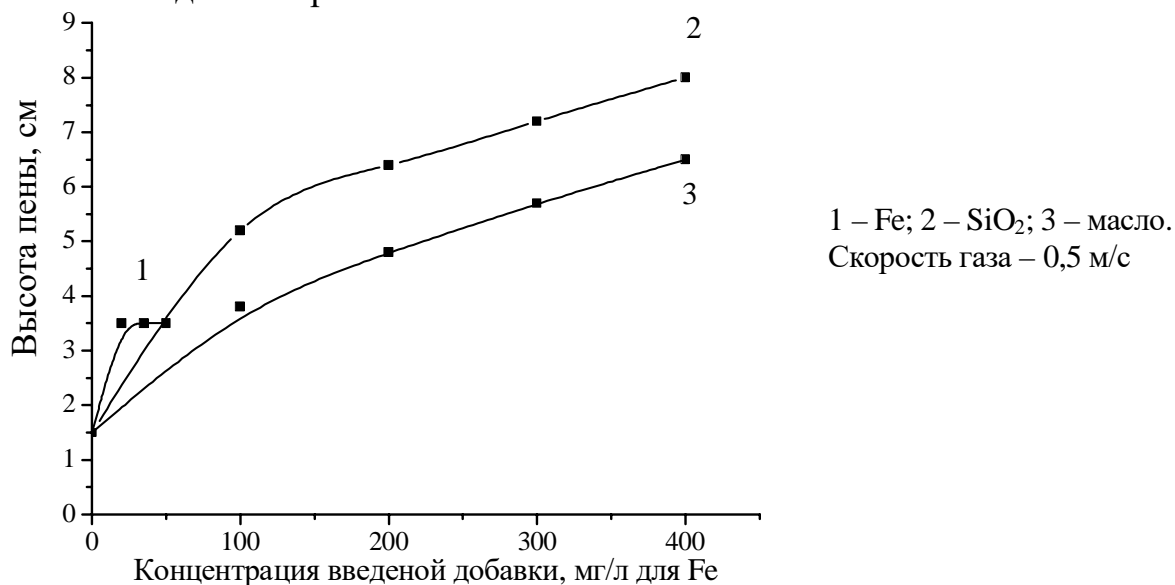


Рисунок 1.6 – Зависимость высоты поднятия пены от примесей

Указанные примеси существенно влияют на высоту образуемой пены. Введение ионов железа увеличивает высоту в 2-3 раза (с 1,5 см до 3,5). 100 мг SiO₂ на 1 л раствора приводит к увеличению пены с 1,5 до 5,5 см, 400 мг – до 8 см. Введение 100 мг масла на 1 л раствора увеличивает высоту пены в ~3 раза (с 1,5 см до 4,0), 400 мг – в ~4 раза (с 1,5 см до 6,5).

Литература

- [1] Иванова Т.В. Образование примесей в синтез-газе на стадии конверсии монооксида углерода в водород в производстве аммиака // А. А. Ильин, Т. В. Иванова, Р. Н. Румянцев [и др] / Известия высших учебных заведений. «Химия и химическая технология». – 2020. – Т. 65. – № 5. – С. 50–56.
- [2] Иванова Т.В. Синтез катализатора низкотемпературной конверсии монооксида углерода в производстве аммиака // Т. В. Иванова, А. А.Ильин, К. А. Верес [и др] / Известия ВУзов. «Химия и химическая технология». – 2021. – Т.64. – № 10. – С. 91–97.
- [3] Иванова В. [и др] / Журнал прикладной химии. – 2014.– Т. 87. № 10. – С. 1410–1415.

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ПЕНТЕНА НА Ni-МОДИФИЦИРОВАННОМ АМОРФНОМ МЕЗОПОРИСТОМ АЛЮМОСИЛИКАТЕ ASM

Серебренников Д.В., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И.

Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Россия, г. Уфа. E-mail: d25c25@yandex.ru.

Олигомеризация легких олефинов C_2 - C_4 – широкоизвестный промышленный процесс, позволяющий получать ценные нефтехимические продукты. Помимо кислотных катализаторов, в процессе олигомеризации могут быть использованы никельсодержащие катализаторы. Это позволяет получать олигомеры линейной структуры, которые являются важным сырьем для производства пластификаторов. Процесс осуществляют в промышленности с применением как гомогенных, так и гетерогенных никелевых катализаторов [1].

Цель данной работы – разработка эффективного гетерогенно-каталитического способа олигомеризации пент-1-ена под действием новых каталитических систем на основе аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM.

В работе использовали аморфные мезопористые алюмосиликаты ASM с мольным соотношением $SiO_2/Al_2O_3 = 20, 40, 80$, а также Ni-модифицированные образцы ASM, полученные методом пропитки. Установлено, что указанные катализаторы проявляют высокую активность в синтезе олигомеров и обеспечивают получение олигомеров с высоким выходом – до 95 % при олигомеризации пент-1-ена; характеризуются более высоким содержанием олигомеров $n \geq 3$, чем полученные на микропо-

ристых цеолитных катализаторах – до 70 % (150 °С, 10–30 % масс. катализатора).

Образцы модифицированного Ni алюмосиликаты ASM показали себя более активными и селективными по три- и тетрамерам по сравнению с исходными образцами ASM: конверсия пент-1-ена на NiASM-20 – 99 %, селективность по димерам – 44 %, по олигомерам $n \geq 3$ –50 % (150 °С, 10 мас. % катализатора).

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема № FMRS-2022-0080).

Литература

- [1] Nadolny F., Bentrup U., Rockstroh N., Alscher F., Reschetilowski W., Peitz S., Franke R., Brückner A. // Catalysis Science & Technology. 2021. V. 11. 4732.

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕКСТУРНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ MOF-Cu-BTC ПРИ МОДИФИКАЦИИ УГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЕЙ

Серомлянова К.А., Удаляя В.С., Маркова Е.Б.

*Российский университет дружбы народов (РУДН), Россия, 117198, г. Москва,
ул. Миклухо-Маклая, д. 6. E-mail: seromlyanova@bk.ru.*

Активные угли – важные и широко применяющиеся пористые сорбенты. Издавна известны как эффективные поглотители газов, паров, растворенных веществ, катализаторы и носители катализаторов, электроды в промышленности и химических источниках тока.

Были совершены попытки использовать углеродные материалы в качестве сорбентов, способных к ионному обмену.

В зависимости от способа получения углеродных материалов, обуславливающего степень регулярности, характер дефектности структуры, состояние поверхности, их разнообразные свойства-механические, тепло- и электрофизические, сорбционные и ионообменные- могут изменяться в широких пределах. Однако хорошо проактивированные угли, несмотря на различия, связанные со способами получения или специально обусловленные ими, имеют и достаточно определённые общие свойства. Весьма прочный материал может применяться и в качестве матрицы для нового металлоорганического материала.

Для исследования пористой структуры были выбраны угли пяти марок АРВ, АГН-2, АРТ-1, БАУ-А, МеКС. Для оценки пористой структуры была проведена низкотемпературная абсорбция паров азота на абсорбционной

установки ASAP 2020. Подготовка активированных углей проходила при температуре 400 °С в течении 8 часов. Остаточное давление 0.1 Па.

Для окисления использовали пять видов активных углей массой 0,5г и 50% HNO₃, которую готовили из концентрированной HNO₃.

В результате сольвотермального синтеза получили кристаллы синего цвета (рис. 1).

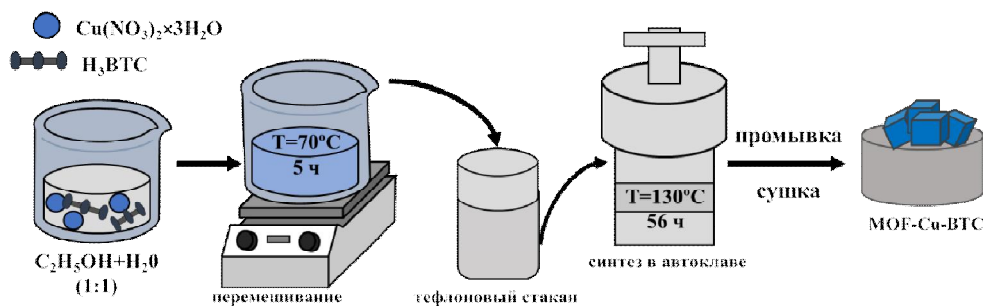


Рис. 1. Схема синтеза MOF-Cu-BTC

При этом MOF-Cu-BTC резко изменяет свою окраску на насыщенно-голубую при стоянии на воздухе.

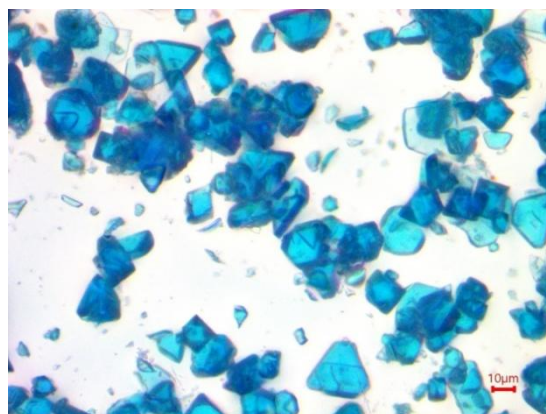


Рис. 2. Морфология MOF-Cu-BTC

Для всех используемых активированных углей и синтезированных на их основе композиционных материалов были определены параметры пористой структуры (таблица 1).

Из полученных данных видно, что адсорбционные свойства композиционных материалов заметно хуже, чем у исходных активированных углей. Внедрение в активированные угли металлорганических соединений, резко уменьшает объем адсорбционного пространства, так как объемные органические молекулы занимают практически весь объем, не позволяя даже небольшим молекулам азота адсорбироваться в порах сорбента. Резко уменьшается и удельная поверхность за счет сокращения микропор, но при этом наблюдается увеличение характеристической энергии адсорбции.

Таблица 1. Параметры пористой структуры, используемых в работе активированных углей и композиционных материалов

Материал	W_0 , см ³ /г	E_0 , кДж/моль	a_0 , ммоль/г	$S_{БЭТ}$, м ² /г	W_s , см ³ /г	S_{me} , м ²	W_{me} , см ³ /г
АР-В	0.20	18.7/10.0	5.77	462.4	0.25	33.7	0.01
АГН-2	0.30	19.9/9.6	8.58	732.2	0.39	36.3	0.05
АРТ-1	0.39	24.1	11.4	892.6	0.44	30.6	0.05
МеКС	0.33	24.9	9.61	739.6	0.43	43.2	0.10
БАУ-А	0.28	19.6/9.7	5.77	582.8	0.33	33.7	0.01
Сu-ВТС/АР-В	0.14	60.1	4,00	297.3	0.14	-	-
Сu-ВТС/АГН-2	0.08	20.7/10.6	2.27	188.3	-	-	-
Сu-ВТС/АРТ-1	0.02	17.6	0.48	44.4	0.12	8.4	0.1
Сu-ВТС/МеКС	0.02	34.7	0.48	42.5	0.06	25.2	0.04
Сu-ВТС/БАУ-А	0.12	14.1/9.3	5.77	271.8	0.16	30.9	0.01

W_0 – предельный объем адсорбционного пространства, E_0 – характеристическая энергия адсорбции, a_0 – предельная величина адсорбции; $S_{БЭТ}$ – удельная поверхность, W_{me} – удельный объем мезопор, S_{me} – удельная поверхность мезопор, W_s – суммарный адсорбционный объем.

Известно [1], что при фиксации MOF-199 на подложке (Al_2O_3 и SiO_2), стабильность получаемых материалов в значительной степени зависит от количества и силы кислотных центров на поверхности носителя. При этом более стабильными оказались материалы, полученные с использованием матрицы с большим количеством кислородных групп электроноакцепторного характера. Для подтверждения возможных корреляций нами были исследованы кислотные свойства углеродных материалов, используемых в работе.

Таблица 2. Кислотные характеристики углеродных матриц

Углеродный материал	W_1 , мкмоль/(г·мин)	W_2 , мкмоль/(г·мин)	N_{max} , мкмоль/г
Исходные углеродные материалы			
АР-В	0,15	0,04	29
АГН-2	0,03	-	23
АРТ-1	0,04	0,007	17
БАУ-А	0,1	0,03	27
МеКС	0,11	0,03	27
Окисленные углеродные материалы			
АР-В (O_2)	0,17	0,04	31
АГН-2 (O_2)	0,03	-	24
АРТ-1 (O_2)	0,09	-	19
БАУ-А (O_2)	0,15	0,04	30
МеКС (O_2)	0,11	0,02	27
АР-В (HNO_3)	0,5	0,1	133
АГН-2 (HNO_3)	0,6	0,3	109
АРТ-1 (HNO_3)	0,3	0,1	102
БАУ-А (HNO_3)	0,5	0,1	129
МеКС (HNO_3)	0,3	0,9	123

Результаты определения значений скоростей быстрой (W_1 , через 1 час), средней и медленной адсорбции (W_2 , через 24 часа) пиридина, а также значения равновесной адсорбции (N_{\max}) пиридина для всех исследуемых образцов, представлены в таблице 2.

В результате было показано, что наиболее кислой поверхностью обладает уголь AP-B. Увеличение числа кислотных центров в углеродной матрице положительно влияет на устойчивость каркасной металлоорганической структуры. Очевидно, этот эффект связан с более прочной фиксацией координационного соединения на поверхности активированного угля.

Окисление азотной кислотой позволяет получать образцы с более высокими значениями скоростей адсорбции и равновесной адсорбцией по сравнению с окислением кислородом.

Литература

[1] M. Eddaoudi, H. Li, O.M. Yaghi // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. I. 7. P. 1391–1397.

БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СО-ЦЕОЛИТНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ — КЛЮЧ К УПРАВЛЕНИЮ СОСТАВОМ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША

Синева Л.В.¹, Смирнова В.Э.², Асалиева Е.Ю.¹, Мордкович В.З.¹

¹Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Россия, г. Москва, г. Троицк. E-mail: sinevalv@tisnum.ru.

²Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Россия, г. Долгопрудный.

Создание катализаторов, сочетающих нескольких типов активных центров, является актуальной областью исследований, поскольку расширяет возможности для управления составом продуктов синтеза. Так, классические Со катализаторы синтеза Фишера–Тропша (СФТ), эксплуатирующиеся в промышленности, активны в образовании из СО и Н₂ смеси углеводородов C₅₊, содержащей преимущественно линейные насыщенные парафины с числом углеродных атомов до 100. Альтернативным процессом может быть СФТ, направленный на получение жидких углеводородов (т.н. синтетической нефти), разработке катализаторов для которого посвящено много исследований [1, 2]. Как правило, в состав таких катализаторов входят цеолиты в H-форме, активные в крекинге углеводородов. Одной из основных задач в этом случае становится ограничение глубины крекинга, который

можно контролировать как свойствами цеолита (в первую очередь концентрацией бренстедовских центров), так и условиями синтеза [3]. Работая в этом направлении, нам удалось создать каталитическую систему, обязательными компонентами которой являются Co и цеолит в H-форме, очень подвижную в отношении состава образующихся углеводородов.

Целью настоящей работы явилось изучение вклада реакций, протекающих на Co и цеолитных центрах, в состав продуктов синтеза, и их зависимости от условий синтеза.

Состав и способ организации примененной в работе каталитической системы находится в стадии патентования, поэтому ограничимся информацией, что она содержит Co и цеолит в H-форме и представляет собой гранулы 1,5 × 1,5 мм. Синтез проводили в проточном реакторе в режиме пуск-остановка, количество загруженной каталитической системы составляло 7 см³. Перед синтезом ее активировали в токе водорода при 400 °С. Температуру синтеза повышали со 170 до 210 °С с шагом 10 и 5 °С при 1 МПа, затем при 210 °С повышали давление с 1 до 3 МПа с шагом 0,5 МПа. Выдержка в одних условиях для накопления продуктов синтеза составляла 6 ч. Исходный синтез-газ и газообразные продукты анализировали газо-адсорбционной хроматографией (Кристаллюкс-4000М, НПФ Мета-хром, Россия). Углеводороды C₅₊ анализировали имитированной дистилляцией в соответствии с ASTM D 2887 (Кристаллюкс-4000М, НПФ Мета-хром, Россия).

Конверсия CO и выходы продуктов синтеза увеличивались с повышением температуры, при этом селективность образования углеводородов C₅₊ снижалась, а метана – возрастала (Табл. 1). Повышение давления при фиксированной температуре приводило к дополнительному росту конверсии CO и выхода основных продуктов, тогда как выходы всех побочных продуктов практически не зависели от давления. Селективность образования углеводородов C₅₊ повышалась с 55 % при 1 МПа до 68 % при 3 МПа, а метана — снижалась с 28 до 19 % соответственно.

Таблица 1. Влияние условий синтеза на каталитические показатели

P, МПа	T, °С	OC, ч ⁻¹	K _{CO} , %	S _{C₅₊} , %	S _{CH₄} , %	Выход, г/м ³			
						CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅₊	CO ₂
1	170	500	0	0	0	0	0	0	0
1	180	500	7	67	20	3	2	9	0.2
1	190	500	14	69	18	5	3	18	0.3
1	200	500	23	63	23	11	6	28	0.8
1	205	500	28	58	26	16	9	31	1
1	210	500	33	55	28	20	10	35	2
1.5	210	500	41	60	25	23	12	48	2
2	210	500	48	63	23	24	12	57	2
2.5	210	500	52	66	21	24	13	66	2
3	210	500	52	68	19	22	12	68	2

Углеводороды C_{5+} состояли в основном из нормальных насыщенных парафинов, доля которых снижалась с 95 до 93 мас. % при повышении температуры со 170 до 210 °С и мало зависела от давления, составляя 92–93 мас. %. Увеличение температуры приводило к росту доли углеводородов C_{5+} , выкипающих ниже 400 °С, до максимальных 85 % при 210 °С, а увеличение давления, наоборот, к ее снижению до 72 % при 3 МПа.

Сравнительный анализ молекулярно-массового распределения (ММР) углеводородов C_{5+} показал, что при повышении температуры со 170 до 180 °С происходит уширение пика с максимумом, соответствующим C_{12} , а при ее повышении до 190 °С максимум распределения смещается на C_{15} , причем хорошо заметно плечо, соответствующее C_{11} . При дальнейшем повышении температуры это плечо увеличивается и сдвигается в область больших углеродных чисел – до C_{19} при 210 °С. При этом левый максимум сдвинулся в область меньших углеродных чисел. Это указывает на увеличение с повышением температуры как вклада крекинга (левый максимум), так и реакций с увеличением длины углеродной цепи (смещение второго максимума в сторону больших углеродных чисел). Это неудивительно, поскольку сырьем для реакций, приводящих к увеличению углеродного числа, служат олефины, образующиеся в результате крекинга (Рис. 1).

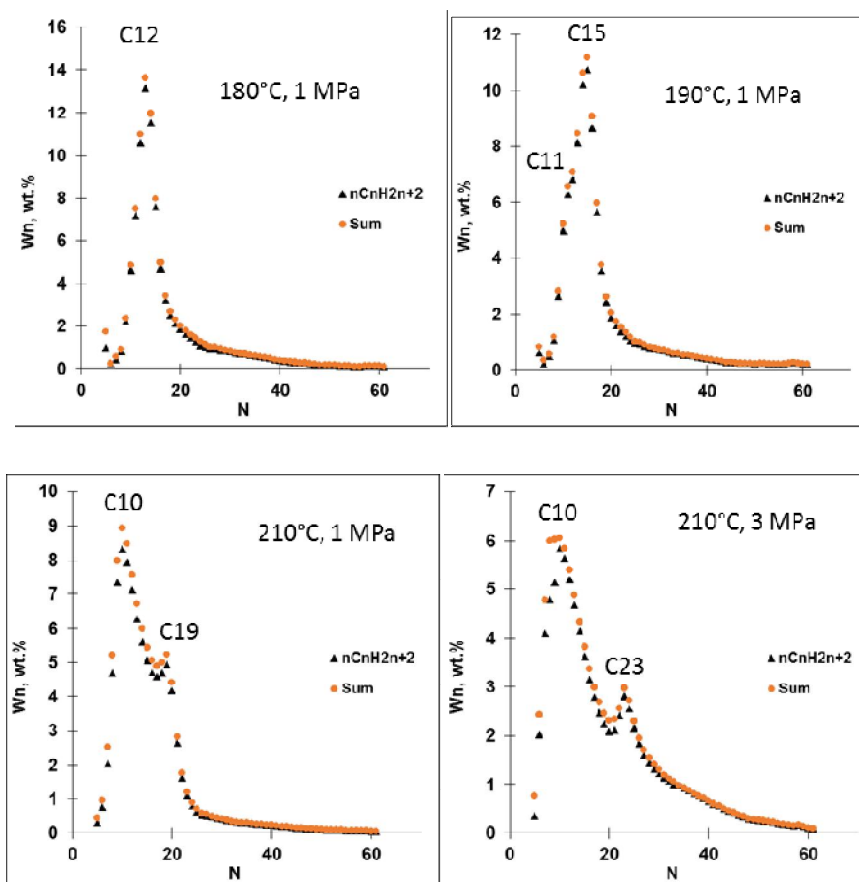


Рис. 1. Влияние условий синтеза на ММР углеводородов C_{5+}

При повышении давления с 1 до 3 МПа происходит «сползание» пика с максимумом, соответствующим более высокому углеродному числу, вправо (в сторону его увеличения): при 1 МПа он соответствовал C_{19} , а при 3 — C_{23} (Рис. 1). Это указывает на возрастание вклада в продукты синтеза реакций, протекающих с увеличением длины углеродной цепи, при повышении давления. При этом максимум, соответствующий более легким продуктам, остается на C_{10} , то есть глубина крекинга при увеличении давления синтеза не возрастает. Об этом же свидетельствует выход углеводородов C_2 – C_4 , который практически не зависит от давления синтеза (Табл. 1).

Таким образом, от условий синтеза зависит, вклад какого типа реакций будет решающим для формирования состава углеводородов C_{5+} , что создаст дополнительный рычаг для управления им. Так, повышение температуры способствует не только более активному крекингу, но и увеличению роли реакций с удлинением углеродной цепи (олигомеризации, алкилирования), а повышение давления благоприятствует последним и не приводит к усилению крекинга, по крайней мере, в случае примененной каталитической системы.

Литература

- [1] Bao J., Tsubaki N. Catalysis: Volume 25. Cambridge: RSC Publishing. 2013. P. 216–245.
- [2] Adeleke A.A., Liu X., Lu X., Moyo M., Hildebrandt D. // Rev. Chem. Eng. 2020. V. 36. № 4. P. 437–457.
- [3] Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З. // Успехи химии. 2015. Т. 84, № 11. С. 1176–1189.

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЙ ЖЕЛЕЗО-МОЛИБДЕНОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТАНОЛА В ФОРМАЛЬДЕГИД

Синицин С.А.¹, Шуляка С.Е.¹, Гаврилов Ю.В.², Костюченко В.В.²

¹*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, г. Москва. E-mail: sinitsin.s.a@mustr.ru.*

²*АО «Техметалл-2002», Россия, г. Кировград.*

Технология производства формальдегида основана на окислительном дегидрировании метанола в присутствии серебряных или оксидных железо-молибденовых катализаторах при температурах до 450 °С с получением концентрированных водных растворов CH_2O , содержащих переменное ко-

личество метанола, играющего роль стабилизатора. Современные процессы отличаются высокой селективностью, практически количественным выходом конечного продукта, стабильностью катализатора и долгим сроком его работы.

В отличие от серебряных железо-молибденовые катализаторы (ЖМК) позволяют получать продукцию с минимальным содержанием метанола, так как для большинства потребителей эта примесь является нежелательной [1].

В современных каталитических реакторах загрузки катализаторов достигают десятков тонн, при этом используют формованные катализаторы различных форм и размеров. Поскольку процесс протекает в диффузионной области, используют большие объемные расходы реагентов, и поэтому значительная доля энергозатрат приходится на преодоление гидравлического сопротивления слоя катализатора. Значительное снижение гидравлического сопротивления может быть достигнуто при использовании катализаторов с энергоэффективной формой зерна [2, 3].

Известно, что условия стадии формования каталитической композиции существенно влияют на прочность и поровую структуру катализаторов. Для катализаторов, работающих во внутридиффузионной области проведения каталитического процесса, условия формования должны обеспечивать сохранение крупных транспортных пор. Основными методами формования гетерогенных катализаторов являются методы таблетирования и экструзионного формования. В существующей промышленной технологии ЖМК получают соосаждением компонентов из водных растворов. Полученный осадок сушат и подвергают формованию методом таблетирования с получением зерен (колец). Необходимо отметить низкую прочность таблетированных катализаторов, являющейся причиной высокого гидравлического сопротивления слоя катализатора вследствие разрушения зерен катализатора при комбинированной загрузке и в процессе эксплуатации [4].

Выбор оптимального типоразмера катализатора в общем случае осуществляется сравнением совокупности его характеристических показателей с комплексом этих показателей у других возможных типоразмеров, таких как: степени использования (доступности) внутренней поверхности зерна (например, по критерию Тилле или фактору диффузионного торможения N), показателей газодинамического (гидравлического) сопротивления (или порозности) слоя и механической прочности зерен этого типоразмера. Кроме того этот выбор для загрузки трубчатого реактора должен осуществляться с учетом соотношения диаметров единичной трубки реактора и зерна катализатора.

Стадия экструзионного формования является центральной стадией технологии энергосберегающих типоразмеров зерен ЖМК. Очевидно, что условиями проведения именно этой стадии определяются как достигаемые

показатели качества продукции, так и производительности всей технологической линии. Необходимо отметить, что исследование этой стадии выполнены авторами на пилотном экструдере, в полной мере моделирующим условия формования различных катализаторных паст на промышленных шнековых экструдерах, что подтверждается фактом совпадения показателей качества опытных и промышленных образцов. Условия приготовления катализаторных формовочных масс, пригодных для их стабильного (бездефектные зерна заданного типоразмера) и производительного формования на шнековых экструдерах, обеспечивают необходимые реологические (деформационные) свойства [5].

Ассортимент энергосберегающих типоразмеров ЖМК, разработанных в процессе исследований включает: «Звезда» с диаметрами 3, 4, 5 мм, «Трехлистник» диаметром 3 мм, «Вермишель» диаметром 2 мм. Широкий ассортимент опробованных в опытном производстве типоразмеров ЖМК позволяет оптимизировать селективную (по высоте единичной трубки) загрузку ЖМК в каталитическом реакторе, улучшить условия тепломассопереноса и, в конечном счете, обеспечить дополнительное конкурентное преимущество в сравнении с единственным типоразмером «Кольцо», имеющим диаметр 5 мм, импортных таблетированных катализаторов.

Полученные по разработанной методике экструзионного формования катализаторы с развитой внешней поверхностью за счет их «фигурной» геометрической формы, характеризуемой специальным показателем «фактором формы», обеспечивают повышение доли свободного объема в насыпном слое зерен катализатора. Разработанные на основе математического моделирования энергосберегающие типоразмеры для зерен ЖМК позволяют существенно снизить затраты электроэнергии, потребляемой газодувками на преодоление гидравлического сопротивления слоя. Перспективные формы зерен ЖМК позволяют эффективно использовать внутреннюю поверхность в объеме зерна катализатора и, следовательно, снизить массу загрузки катализатора в реактор.

Литература

- [1] Arne Andersson, Johan Holmberg, Robert Häggblad. Process Improvements in Methanol Oxidation to Formaldehyde: Application and Catalyst Development // *Top Catal.* 2016. V. 59. P. 1589–1599.
- [2] Овчинникова Е.В., Чумаченко В.А., Валуйских Н.Н. Исследование влияния параметров процесса на температурные режимы и производительность трубчатого реактора окисления метанола в формальдегид // *Катализ в промышленности.* 2013. № 4. С. 51–67.
- [3] Жуков А.Б., Румянцев Р.Н., Ильин А.А., Ильин А.П. Окисление метанола до формальдегида в промышленных условиях с использованием различных железомolibденовых катализаторов // *Изв. вузов. Химия и хим. Технология.* 2016. Т. 59. Вып. 5. С. 65–71.

- [4] Костынюк А. О. Получение методом осаждения оксидного железо- молибденового катализатора конверсии метанола в формальдегид.: Диссертация канд. техн. наук. 2012.
- [5] Половинкин М.А., Костюченко В.В., Ванчурин В.И., Джумамухамедов Д.Ш., Володеев В.В. Экструзионное формование «энергосберегающих» форм зерен (типоразмеров) железомолибденового катализатора для процесса окисления метанола в формальдегид // Катализ в промышленности. 2013. № 4. С. 24–30.

ПЛАЗМЕННО-ЖИДКОСТНЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ, ОБЛАДАЮЩИХ ВЫСОКИМИ СОРБЦИОННЫМИ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Сироткин Н.А., Хлюстова А.В., Титов В.А., Агафонов А.В.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Россия, г. Иваново.

E-mail: alexsad8@yandex.ru.

В настоящее время фотокатализ является одним из наиболее перспективных зеленых технологий, используемых в таких областях как искусственный фотосинтез, расщепление воды, удаление загрязнителей, биомедицина. Несмотря на десятилетия исследований, эффективность фотокатализа по-прежнему далеко не соответствует промышленным требованиям: КПД преобразования солнечной энергии на лучших фотокатализаторах составляет менее 5 %. Основные усилия ученых во всем мире для решения этой проблемы были направлены на методы модификации фотокаталитических материалов, такие как легирование, компоновка с другими материалами, введение сокатализатора, контроль морфологии и т.д. Такие подходы улучшают поглощение света и эффективное разделение фотогенерированных носителей. Однако эффективность преобразования энергии все еще очень низкая. Следовательно, необходимо найти новые способы, чтобы добиться прорыва в фотокаталитическом преобразовании солнечной энергии.

В последнее время разработаны новые перспективные композиты, которые можно использовать в качестве многофункциональных материалов, например, сорбентов и фотокатализаторов. Среди таких материалов большой интерес представляют наноструктурированные оксиды металлов, обладающих высокими сорбционными и фотокаталитическими свойствами. Это одновременно позволяет, как удалять загрязняющие вещества, так и разлагать их до безопасных соединений.

Существует большое разнообразие методов получения наноструктурированных оксидов металлов (физических, химических, биологических). Однако большинство методов имеют ряд существенных недостатков: дороговизна конечного продукта, значительная энерго- и трудоемкость процесса получения, использование экологически небезопасных окислителей или восстановителей.

Преыдушие исследования показали, что низкотемпературная подводная плазма является простым и эффективным методом получения наночастиц различных оксидов металлов [1–4].

Метод, рассматриваемый в данной работе, представляет собой альтернативу традиционным препаративным подходам неорганической химии, используемым для получения неорганических материалов: соосаждение, гидро-сольвотермальный, золь-гель. Одним из преимуществ данного метода является то, что для его использования не требуется применение неорганических солей, алкоксидов металлов и элементарорганических соединений, что исключает необходимость в утилизации побочных продуктов. При подводном плазмохимическом синтезе металлические электроды выступают в качестве прекурсоров для производства наночастиц, которые образуются либо на электродах, либо в зоне плазмы. Это отличает его от плазмохимической обработки реагентных растворов, при которой образуется значительное количество побочных продуктов. Кроме того, при синтезе наночастиц в низкотемпературной плазме образующиеся частицы охлаждаются с колоссальной скоростью – от температуры синтеза до температуры кипения растворителя. Реализуемые в процессе синтеза в «растворной» плазме условия приводят к неравновесным продуктам, обладающим новыми, во многом не изученными свойствами.

С использованием предложенного метода плазменно-жидкостного синтеза получены наночастицы оксидов молибдена, вольфрама, титана, железа, никеля, меди, алюминия, а также смешанные оксиды титана/вольфрама, молибдена/вольфрама, железа/меди и др. Получение смешанных оксидов возможно в одну стадию при использовании различных металлов, используемых в качестве материалов электродов. Установлено, что полярность напряжения, приложенного к электродам в процессе синтеза, влияет на состав продуктов и на морфологию частиц. Структуру образующихся частиц оксидов металлов можно регулировать, изменяя ток разряда. Кроме того была изучена возможность использования плазмы, контактирующей с жидкостью, для допирования частиц диоксида титана, полученного золь-гель методом. Обработке подвергали золи TiO_2 в плазме разрядов с электродами из алюминия, меди, молибдена, вольфрама. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что распыленные частицы материалов электродов встраиваются в решетку TiO_2 . Это приводит к увеличению удельной поверхности порошков, улучшению их сорбционных свойств, уменьшению ширины запрещенной зоны. Найдено, что допирование зна-

чительно увеличивает фотокаталитическую активность при разложении модельного органического соединения (краситель родамин Б) под действием видимого света.

Таблица. Эффективность фотокаталитического разложения загрязнителей (концентрация красителей – 1.2 мг/л).

Материал	Условия	Загрязнитель	Эффективность
Cu ₂ O ₃ +α-Fe ₂ O ₃ +FeO	УФ-излучение, время обработки – 30 минут	Родамин Б	100
		Метиленовый голубой	100
		Активный красный 6С	100
MoO _x	УФ-излучение, время обработки – 60 минут	Родамин Б	100
		Метиленовый голубой	100
		Активный красный 6С	100
WO ₃	Видимый свет, время обработки – 60 минут	Родамин Б	85
		Метиленовый голубой	100
		Активный красный 6С	95
MoO _x /WO ₃	Видимый свет, время обработки – 60 минут	Родамин Б	83

Оксидные наноматериалы, обладая высокой удельной поверхностью, рассматриваются и как эффективные сорбенты. В качестве оценки сорбционных свойств продуктов, синтезированных в плазмохимических процессах, была исследована эффективность удаления модельных красителей и ионов хрома из водных растворов. Эксперименты показали, что максимальной эффективностью по отношению к сорбции красителей характеризуется нестехиометрический оксид молибдена, а ионы хрома могут быть полностью удалены из растворов сорбцией на частицах гамма-оксида алюминия, синтезированных плазмохимическим методом. Полученные материалы, благодаря низким значениям ширины запрещенной зоны, были протестированы как фотокатализаторы для разложения различных органических красителей. Результаты представлены в Таблице. Установлено, что эффективность разложения красителей под действием ультрафиолетового излучения составляет 100 %, под действием видимого света – 83–100 %.

Литература

- [1] Агафонов А.В., Сироткин Н.А., Титов А.В, Хлюстова А.В. // Журнал неорганической химии. 2022. Т. 67. № 3. С. 271–280.
- [2] Khlyustova A., Sirotkin N., Kraev A., Titov V., Agafonov A. // Dalton Transactions. 2020. V. 49. P. 6270–6279.
- [3] Khlyustova A. V., Sirotkin N. A., Kraev A. S., Titov V. A., Agafonov, A. V. // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2021. V. 41. P. 643–657.
- [4] Sirotkin N.A., Khlyustova A.V., Titov V.A., Agafonov A.V. Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2022. V. 42. P. 191–209.

ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА В КАЧЕСТВЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРА

Смакотина В.В., Ветрова М.А., Иванцова Н.А.

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

Графитоподобный нитрид углерода является крайне перспективным материалом для реализации процессов фотокатализа. Объемный $g\text{-C}_3\text{N}_4$ имеет слоистую структуру, при этом каждый слой состоит из плоских три-*s*-триазиновых ячеек [1].

Ключевым достоинством этого материала является простота синтеза из недорогих коммерчески доступных соединений, таких как: меламин, карбамид и тиокарбамид [2].

Основной целью данной работы являлось получение гетерогенных катализаторов на основе нитрида углерода для использования в процессах фотокаталитического окисления антибиотиков в сточных водах, а также оценка влияния температурных режимов синтеза $g\text{-C}_3\text{N}_4$ на его структурные и фотокаталитические свойства.

В данной работе графитоподобный нитрид углерода был синтезирован путём термического разложения меламина в открытых и закрытых кварцевых бюксах при различных температурных режимах.

Условия проведения синтеза образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$:

Образец № 1: промышленный меламин с чистотой 99,7% помещался в кварцевый бюкс, объем заполнения 3/4. Температурный режим нагрева составлял 5 °С/мин до достижения 550 °С, выдержка при заданной температуре 4 часа.

Образец № 2: промышленный меламин с чистотой 99,7 % помещался в кварцевый бюкс, объем заполнения 3/4 и плотно закрывался притертой крышкой. Температурный режим нагрева составлял 5 °С/мин до достижения 550 °С, выдержка при заданной температуре 4 часа [3].

Образец № 3: промышленный меламин с чистотой 99,7 % тщательно перетирался в агатовой ступке с оксидом кремния SiO_2 , отношение меламина и оксида кремния 3:1 соответственно помещался в кварцевый бюкс, объем заполнения 3/4 и плотно закрывался притертой крышкой. Температурный режим нагрева составлял 5 °С/мин до достижения 550 °С, выдержка при заданной температуре 4 часа.

Оценку фотодеструкции проводили на модельном растворе нитрофура-
ла ($\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$) (фирма Аевксима, Россия). Для приготовления раствора твердой формы активной фармацевтической субстанции (АФС) (нитрофу-

рала) таблетку фурацилина тщательно растирали в агатовой ступке, после чего взвешивали необходимое количество препарата. Исходный раствор перемешивали в течение 15 мин на магнитной мешалке до полного растворения. Исходная концентрация (АФС) составляет 5 мг/л, концентрация фотокатализаторов составила 0,4 г/л. Фотоокисление проводили на лабораторной установке проточного типа представленной на рис. 1.

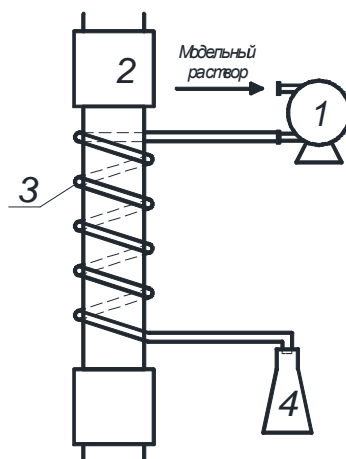


Рис.1. Принципиальная схема лабораторной установки.
1 – перистальтический насос; 2 – УФ-лампа 254 нм;
3 – кварцевый змеевиковый-фотореактор; 4 – приёмник

Фотореактор состоит из УФ-излучателя, кварцевого змеевика, перистальтического насоса и приемника. Лампа и змеевик расположены соосно вертикально.

Поскольку перистальтический насос позволяет подавать модельный раствор с разной скоростью потока, была снята зависимость концентрации нитрофураля от времени нахождения обрабатываемой воды в фотореакторе. Результаты эксперимента представлены на графике рис.2.

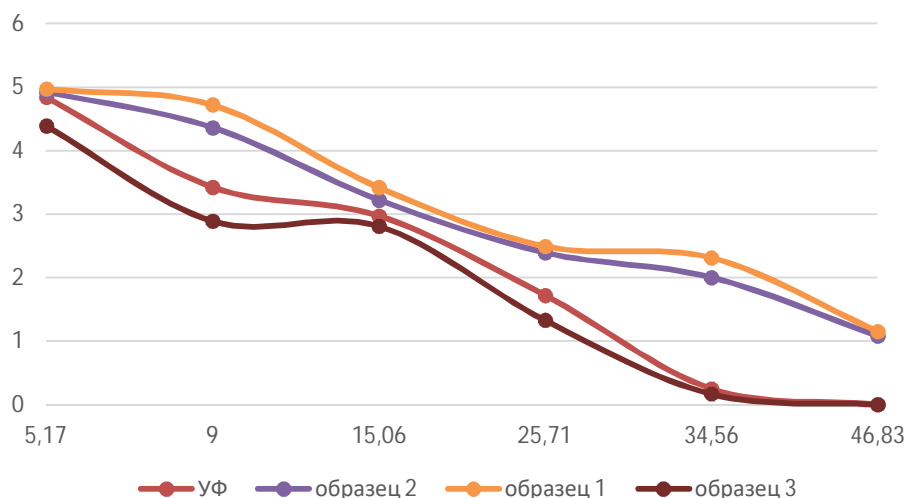


Рис. 2. Кинетические кривые окисления нитрофураля

Полученные данные свидетельствуют о том, что присутствие фотокатализатора ускоряет процесс разложения нитрофураля под действием УФ-облучением.

Стоит так же отметить, что образец №3 допированный кремнием наиболее эффективно влияет на степень деструкции АФС. Образец № 1 синтезированные с доступом воздуха не влияет на эффективность деструкции.

Литература

- [1] Баглов А. В. и др. Структурные и фотолюминесцентные свойства графитоподобного нитрида углерода. – 2020.
- [2] Иванцова Н.А., Захарова Д.С., Ветрова М.А. Исследование процессов фотоокисления водного раствора нитрофураля. Журнал Сибирского Федерального Университета. Серия Химия. Том 15 № 4, 2022, с. 507–517.
- [3] Иванцова Н.А., Ветрова М.А., Кузин Е.Н., Гаврилова Н.Н., Захарова Д.С., Богомолов А.Б., Зинин П.В. Фотоокислительная деструкция нитрофураля в присутствии графитового нитрида углерода. Химическая промышленность сегодня. № 1, 2022, с. 6–13.

АДСОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ВОДОРОДА

Смирнов Д.В., Курникова А.А., Прозоров Д.А., Афинеевский А.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, г. Иваново. E-mail: morgandvs37@gmail.com.

Адсорбция является неотъемлемой частью каталитических реакций. Данные реакции составляют основу всех самых востребованных химических производств, связанных с переработкой углеводородов. Наибольшее распространение имеют процессы получения синтез газа, метанирование, синтез метанола и т.д. [1–6].

Все катализаторы обладают различной адсорбционной способностью и как следствие различной активностью. В этой связи в работе изучались адсорбционные характеристики различных катализаторов процессов переработки углеводородов по отношению к водороду.

В таблице 1 приведены величины адсорбции реакционноспособного водорода на рассматриваемых в работе катализаторах в водной среде, значения получены методом химического обезводораживания.

Все изученные катализаторы предварительно изучались методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Были получены величины площади удельной поверхности и пористость образцов. Также все исследованные образцы изучались на предмет количества восстановленного металла.

Таблица 1. Величины адсорбции реакционно-способного водорода катализаторов реакций с участием водородсодержащего газа

№ п/п	Состав катализатора	Процесс	a_m см ³ /г.кат
1	Ni _{1,7} /γ-Al ₂ O ₃	Паровая конверсия природного газа	15.95±1.55
2	Cu _{54.95} Zn _{21.96} /γ-Al ₂ O ₃	Синтез метанола	1.1±0.1
3	Ni _{28.5} MgO _{4.7} /γ-Al ₂ O ₃	Метанирование	1.05±0.11
4	Co _{6.3} Mo ₁₅ /γ-Al ₂ O ₃	Гидроочистка светлых нефтепродуктов	2.1±0.2
5	Скелетный никель Ni _{99.1} Al _{0.9}	Жидкофазная гидрогенизация	10÷20±1.5[1–3]
6	Ni _{47.3} /γ-Al ₂ O ₃		82.5±8.2
7	Ni _{44.75} /γ-Al ₂ O ₃		37.7±3.7
8	Ni _{35.46} /γ-Al ₂ O ₃		36.6±3.6
9	Co _{7.6} /γ-Al ₂ O ₃		0.3±0.03
10	Co _{6.08} /γ-Al ₂ O ₃		0.3±0.03
11	Co _{4.2} /γ-Al ₂ O ₃		–
12	Ni _{9.65} Co _{3.8} /γ-Al ₂ O ₃		–
13	Ni _{6.98} Co _{3.04} /γ-Al ₂ O ₃		–
14	Ni _{4.8} Co _{2.1} /γ-Al ₂ O ₃		1.2±0.12

Величины адсорбции водорода, полученные методом химического обезводороживания [7–9], показывают отсутствие линейных зависимостей величин адсорбции водорода от удельной поверхности и количества восстановленного металла. Наибольшие величины адсорбции показывают катализаторы с большим количеством никеля, добавки кобальта и меди в состав каталитической системы уменьшают величины адсорбции водорода практически до нуля.

Кроме того, интерес вызывают величины адсорбции водорода на используемых при производстве катализаторов подложках. Работа в данном направлении представляет интерес для более точного понимания адсорбционных характеристик различных нанесенных катализаторов и в настоящее время активно ведется.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010).

Литература

- [1] Prokof'ev V. Y., Gordina N. E. Comminution and mechanochemical activation in oxide ceramics technology //Glass and ceramics. – 2012. – Т. 69. – №. 1-2. – С. 65–70.
- [2] Прокофьев В. Ю., Гордина Н. Е. Некоторые закономерности механохимических взаимодействий в оксидных порошках //Стекло и керамика. – 2014. – №. 1. – С. 11–16.
- [3] Gordina N. E., Prokof'ev V. Y., Il'in A. P. Extrusion molding of sorbents based on synthesized zeolite //Glass and Ceramics. – 2005. – Т. 62. – №. 9-10. – С. 282–286.

- [4] Prokof'ev V.Y., Gordina N.E. A study of thermal treatment and hydrothermal crystallization stages in production of granulated NaA zeolite from mechanically activated metakaolin //Russian Journal of Applied Chemistry. – 2013. – Т. 86. – С. 332–338.
- [5] Gordina N.E., Prokof'ev, V.Y., Hmylova, O. E. Effect of ultrasound on the thermal behavior of the mixtures for the LTA zeolite synthesis based on metakaolin //Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2017. – Т. 129. – С. 1415–1427.
- [6] Ильин А. А., Гордина, Н. Е., Ильин А. П. Механохимический синтез и каталитические свойства феррита меди //Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53. – №. 5. – С. 86–90.
- [7] Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Смирнов Н.Н. [и др.] // Российский химический журнал. 2017. Т. 61. № 2. С. 39–45.
- [8] Сокольский Д. В., Закумбаева Г. Д. Адсорбция и катализ на металлах VIII группы в растворах. 1973. 279 с.
- [9] Паукштис Е. А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном катализе. 1992. 255 с.

ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ АТИПИЧНОГО МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША В ПРИСУТСТВИИ СО-ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

**Смирнова В.Э.¹, Синева Л.В.², Асалиева Е.Ю.²,
Грязнов К.О.², Мордкович В.З.²**

¹*Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Россия, г. Долгопрудный. E-mail: smirnova.ve@phystech.edu.*

²*Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов, Россия, Москва, г. Троцк.*

Синтез Фишера-Тропша (СФТ) представляет собой альтернативный метод получения углеводородного сырья из синтез-газа, смеси СО и Н₂, для последующего использования в различных процессах химической и нефтехимической отраслях промышленности. В зависимости от выбора каталитической системы возможно получение как высокомолекулярных продуктов (восков) на кобальт-оксидных катализаторах, так и прямое получение смеси жидких углеводородов – синтетической нефти – на бифункциональных катализаторах, содержащих цеолит. При этом состав продуктов во многом зависит от свойств цеолита [1], на кислотных центрах которого помимо крекинга и изомеризации возможно протекание превращений углеводородов с увеличением молекулярного веса, а именно олигомеризации и/или алкилирования, что предоставляет возможность для получения углеводородов с более узким распределением по молекулярным массам [2].

Целью настоящей работы являлось изучение возможности применения Со-цеолитных катализаторов для получения узких фракций углеводородов.

В качестве носителей Со-катализаторов использовали следующие цеолиты: HBeta, HY, HMor и CaA. Носители на основе цеолитов в H-форме были получены экструзией пасты, содержащей теплопроводящую добавку, цеолит, связующее и жидкую фазу, через фильеру диаметром 1,5 мм с последующей термической обработкой; 20 мас. % Со наносили пропиткой из водного раствора нитрата в две стадии. Носитель на основе CaA готовили таблетированием (Φ 3 мм), поскольку у экструдатов, полученных по вышеописанной методике, отсутствовала прочность. Синтез проводили в режиме пуск-остановка с выдержкой в стационарных условиях в течение 6 ч в проточном стальном реакторе с внутренним диаметром 10,22 мм и неподвижным слоем катализатора (загрузка 5 мл), который перед испытанием восстанавливали в токе водорода при 400 °С. Катализаторы тестировали в широком диапазоне условий: $T = 170\text{--}260$ °С, $P = 1\text{--}3,5$ МПа, синтез-газ с мольным соотношением $H_2/CO=1,1\text{--}2,1$ и объемной скоростью подачи $500\text{--}2000$ ч⁻¹. Состав исходного синтез-газа и газообразных продуктов синтеза анализировали газо-адсорбционной хроматографией, а углеводородов C_{5+} — газо-жидкостной хроматографией в режиме имитированной дистилляции по ASTM 2887.

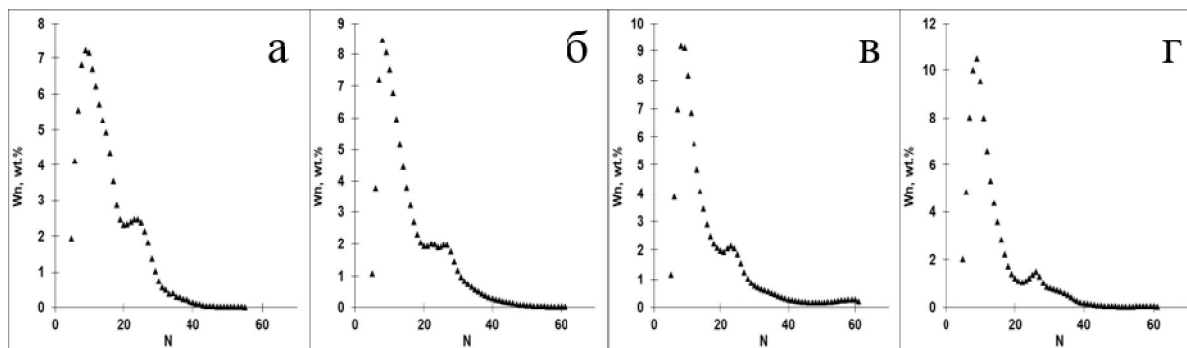


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение углеводородов C_{5+} , полученное в присутствии Со катализаторов на основе цеолитов HBeta (а), CaA (б), HMor (в) и HY (г)

На молекулярно-массовом распределении (ММР) углеводородов C_{5+} , полученных в присутствии катализатора на основе HBeta (Рис. 1а), первый максимум соответствует C_9 , второй – C_{23} , что подтверждает протекание не только крекинга образующихся углеводородов, но и реакций с увеличением длины углеродной цепи с участием олефинов, а именно олигомеризации и/или алкилирования. В присутствии катализатора, где в качестве носителя выступал CaA, ММР углеводородов C_{5+} характеризуется двумя пиками, соответствующими C_8 и C_{27} (Рис. 1б). В присутствии катализатора на основе HMor также наблюдаются два максимума на ММР углеводородов

C_{5+} , соответствующие C_8 и C_{23} (Рис. 1в), а в присутствии катализатора с цеолитом HY (Рис. 1г) первый максимум соответствует C_9 , второй – C_{26} . Кроме того, для всех катализаторов содержание фракции C_{18} – C_{40} , полученное практически, превышало теоретическое, рассчитанное из вероятности роста цепи. Наибольший прирост в содержании C_{18} – C_{40} составил 20,2 мас. % и был получен в присутствии катализатора на основе цеолита CaA.

Таким образом, исследованы особенности ММР продуктов СФТ в присутствии различных типов цеолитов в составе Со катализаторов. Показано, что бифункциональные Со-цеолитные катализаторы СФТ могут быть использованы для получения углеводородов C_{18} – C_{40} , занимающих промежуточное положение между высокомолекулярными продуктами СФТ, полученных на традиционных Со-оксидных катализаторах, и компонентами моторных топлив с числом углеродных атомов менее 18, полученных в присутствии Со-цеолитных катализаторов. Представленные результаты могут послужить основой для создания технологии получения углеводородов C_{18} – C_{40} , являющихся сырьем для получения масел различного назначения.

Литература

- [1] Adeleke A.A., Liu X., Lu X., Moyo M., Hildebrandt D. // *Reviews in Chemical Engineering*. 2018. V. 36. № 4. P. 437–457.
- [2] Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З. // *Успехи химии*. 2015. Т. 84. № 11. С. 1176–1189.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТА УГОЛЬ – БЕНТОНИТ

Смирнова Д.Н.¹, Смирнов Н.Н.², Гришин И.С.²

¹*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН), г. Иваново, Россия. E-mail: dasha.nicolaevna@mail.ru.*

²*ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», г. Иваново, Россия.*

При подборе адсорбента необходимо учитывать его свойства. В данном случае он должен быть химически устойчив, проявлять высокую активность и сорбционную емкость по различным соединениям; быть недорогим. Таким требованиям отвечают композиции на основе активированного угля. Одним из эффективных адсорбентов является композит уголь – бентонит. Этот материал состоит из угля, который является хорошим адсорбентом токсинов, и бентонита, который обладает высокой поверхностной

активностью. Все это позволяет композит уголь – бентонит эффективно применять при очистке питьевой воды, стоков, отходящих газов предприятий промышленности и энергетики. Расширяются области использования углеродных сорбентов в медицине и фармацевтике. Композит уголь-бентонит был получен двумя методами: механохимически и по золь-гель технологии. Изучены его адсорбционные свойства и структура, а также определены оптимальные пропорции компонентов, при которых достигается наилучшая качественная и количественная адсорбция [1, 2].

Образцы были исследованы методом диффузного отражения на ИК-Фурье спектрометре Tensor 27 (рис. 1, 2).

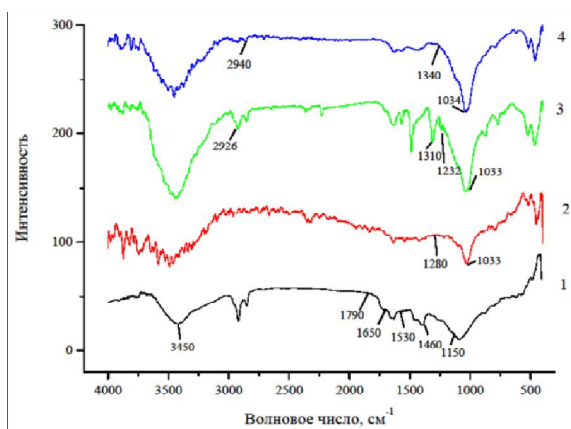


Рис. 1. ИК-спектры образцов, полученных по механохимической технологии. 1. – уголь БАУ, 2 – уголь – бентонит в соотношении 3:70, 3 – уголь – бентонит 70:30, 4 – уголь – бентонит 50:50

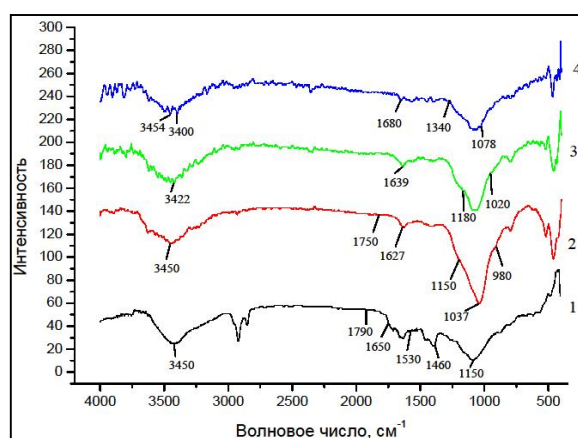


Рис. 2. ИК-спектры образцов, полученных по золь – гель технологии. 1. – уголь БАУ, 2 – уголь – бентонит в соотношении 30:70, 3 – уголь – бентонит 70:30, 4 – уголь – бентонит 50:50

ИК-спектроскопией установлено образование дополнительных функциональных групп, которые могут выступать в роли активных центров, что положительно влияет на адсорбционные свойства [3, 4].

Механохимическая активация приводит к образованию соединений угля и кремния. На изменения в структуре указывают данные с микроскопа, что может влиять на формирование новых структур и поверхностей, а также на раскрытие новых функциональных групп.

При использовании золь – голь технологии образуются соединения оксида алюминия и кремния сложного характера, находящиеся в гелиевом состоянии в водном растворе. После высыхания образуется композитный материал, который обладает высокими физическими и механическими свойствами.

С использованием полученного композита в качестве адсорбента были проведены исследования эффективности извлечения анилинового красителя бриллиантового зеленого из водных растворов. Установлено, что образцы, полученные механоактивацией активированного угля и бентонита, об-

ладают высокой сорбционной емкостью и характеризуются более высокой скоростью адсорбции.

Добавление бентонита в активированный уголь БАУ может привести к улучшению его свойств, тем не менее, оптимальное соотношение между углем и бентонитом может различаться и зависит от конкретных условий применения. Преимущества таких композитов включают высокую прочность, отличные механические свойства, улучшенную термостойкость и высокую устойчивость к коррозии. Кроме того, использование «золь-гель» и механохимической технологии для создания композитов может привести к снижению затрат на производство и уменьшению вредных выбросов в окружающую среду.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (проект № FZZW-2020-0010) и с использованием ресурсов центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Литература

- [1] Юлдашев Ж.Б., Бойматов И.М., Маматалиев Н.Н., Очилов А.М., Тлеубаев С.О. Гидрофильные свойства углеминеральных сорбентов на основе навбахорского щелочного бентонита. Sci. Educ. 2020. Vol.1. P. 63–67.
- [2] Кузнецов Н.Б. Синтез и применение углеродных сорбентов. Соросовский Образовательный Журнал. 1999. № 12. С. 29–34.
- [3] Mazo M.A., Tamayo A. & Rubio J. 2016. Advanced silicon oxycarbide-carbon composites for high-temperature resistant friction systems. Journal of the European Ceramic Society 36(10): 2443–2452.
- [4] Grishin I.S., Smirnov N.N. & Smirnova D.N. Mechanochemical Modification of Activated Carbon in Air. Russ J Appl Chem 93, 1661–1666 (2020).

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА ГАЛЛУАЗИТ-МАГНЕТИТ

Смирнова Д.Н., Алексеева О.В., Носков А.В..

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН), г. Иваново, Россия. E-mail: dasha.nicolaevna@mail.ru.

В последние годы значительное внимание уделяется синтезу магнитных наноматериалов в связи с перспективами их использования в биотехнологии, медицине и для решения экологических проблем [1, 2]. Благодаря низкой токсичности и биосовместимости галлуазит находит применение в качестве экологически чистых дешевых сорбентов, носителей лекарственных средств, материалов для тканевой инженерии. Можно полагать,

что интеркалирование галлуазита магнитными наночастицами позволит получать сорбционные материалы для избирательного извлечения магнитных компонентов из жидких сред. Преимущество таких сорбентов по сравнению с немагнитными сорбентами заключается в возможности управления процессом адсорбции при помощи магнитного поля, что позволяет заменить стадию механического отделения, являющейся одной из трудоемких стадий этого процесса.

В представленной работе методом химического соосаждения был синтезирован композиционный порошкообразный материал галлуазит/магнетит и исследованы его морфология, структура и адсорбционные свойства по отношению к модельному лекарственному соединению малахитовому зеленому (МЗ).

Кинетические характеристики галлуазита и композита были определены при исследовании влияния времени контакта фаз адсорбента и раствора МЗ на количество красителя, перешедшего в фазу адсорбента. Для математического описания кинетики адсорбции малахитового зеленого на галлуазите и композите были использованы уравнения реакции псевдопервого порядка (1), псевдвторого порядка (2) и диффузионная модель (3) (рис. 1, 2).

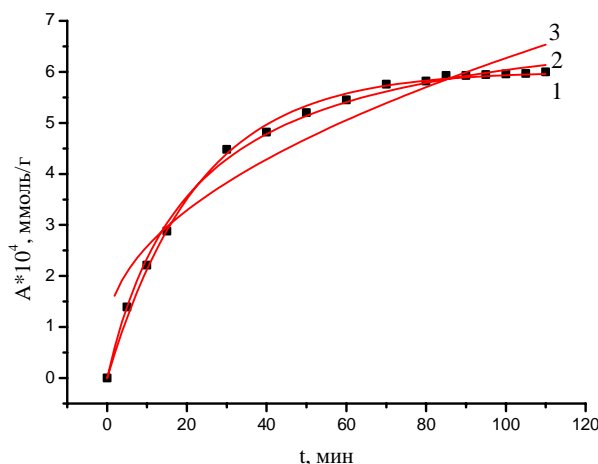


Рис.1. Кинетика адсорбции МЗ на галлуазите: 1) по уравнению псевдопервого порядка, 2) по уравнению псевдвторого порядка, 3) по диффузионной модели

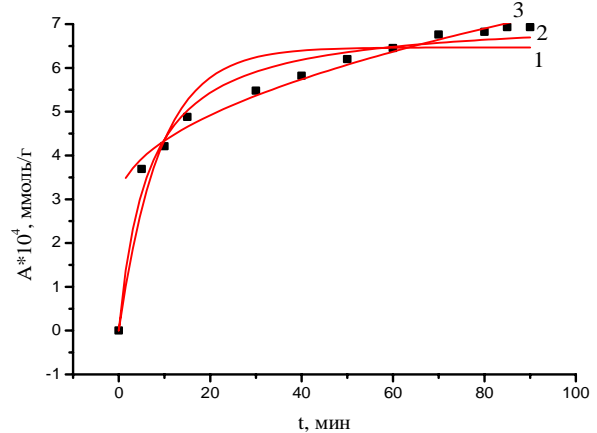


Рис.2. Кинетика адсорбции МЗ на композите галлуазит/магнетит: 1) по уравнению псевдопервого порядка, 2) по уравнению псевдвторого порядка, 3) по диффузионной модели.

Были определены равновесные концентрации красителя, поглощенного галлуазитом и композитом, время установления адсорбционного равновесия и константы скорости процесса.

Установлено, что процесс адсорбции красителя на обоих адсорбентах проходит с большой скоростью. Время достижения равновесия составляет не более 80 минут при высокой степени извлечения МЗ, свыше 95 %.

Литература

- [1] Алексеева О. В., Шипко М. Н., Смирнова Д. Н., Носков А. В., Агафонов А. В., Степович М. А. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2022, № 3, с. 23–30. DOI: 10.31857/S1028096022030025.
- [2] Alekseeva O.V., Rodionova A.N., Noskov A.V., Agafonov A.V. Bentonite/Magnetite Composite for Removal of Nitrofurazone // Clay Clay Miner. 2019. V. 67. № 6. P. 471.

ИССЛЕДОВАНИЕ Fe- И Cu–Zn-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК И ЦЕОЛИТА ТИПА MFI В ГИДРИРОВАНИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

Смирнова Е.М.¹, Кустов А.Л.², Глотов А.П.¹

¹РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Россия, г. Москва.

E-mail: smirnova.em94@gmail.com.

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.

При сжигании ископаемого топлива: угля, нефти и природного газа наблюдается рост выбросов в атмосферу углекислого газа. Увеличение количества CO₂ в атмосфере приводит к росту глобального потепления и изменению климата из-за «парникового эффекта». Возможны три стратегии по снижению количества CO₂: уменьшение количества CO₂, его улавливание и переработка. Третья стратегия является перспективной и предполагает использование углекислого газа в качестве сырья с целью получения продуктов с добавленной стоимостью [1].

Продукты гидрирования CO₂, такие как метанол и углеводороды C₂₊ являются сырьем для получения многих востребованных нефтехимических. Метанол может быть использован для получения низших олефинов и компонентов бензинов. Производство углеводородов путем гидрирования углекислого газа является комбинированным синтезом Фишера-Тропша, в котором на первой стадии CO₂ превращается в СО по реакции обратного водяного газа и далее превращается в олефины, парафины и ароматические углеводороды [2].

В большинстве работ по гидрированию углекислого газа до метанола исследуют катализаторы на основе меди, однако применение одной меди неэффективно из-за низкой селективности по метанолу. Для увеличения селективности по метанолу и термической стабильности катализатора чаще используются катализаторы на основе CuO-ZnO. Промотирование цинком способствует стабилизации активных центров Cu. Превращение угле-

кислого газа в метанол проводят обычно при давлении 5–10 МПа в диапазоне температур 250–300 °С. Основным недостатком таких систем является низкая конверсия углекислого газа.

Для получения низших олефинов $C_2=C_4$ и компонентов моторных топлив путем гидрирования углекислого газа в качестве носителей катализаторов используют цеолиты и силикоалюмофосфаты типа ZSM-5, SAPO-34, SAPO-5 [18].

При использовании структурированных цеолитсодержащих материалов типа ZSM-5 возникают диффузионные ограничения вследствие стерических ограничений, что и приводит к быстрой дезактивации катализатора. Решением данной проблемы может стать применение в качестве компонента катализаторов переработки углекислого газа микро-мезопористых материалов. Перспективным представляется использование природных мезопористых структурированных алюмосиликатов, в частности, галлуазита. Галлуазитные нанотрубки (ГНТ) представляют собой природный алюмосиликатный минерал с молекулярной формулой $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ ($n = 0, 2$). ГНТ обладают многослойной трубчатой структурой с длиной трубок 0,5–2,0 мкм, внутренним диаметром 10–30 нм и внешним диаметром 50–100 нм [3]. Внутренняя (-Al-OH-) и внешняя (-O-Si-O) его поверхности разноименно заряжены, проявляют различные химические свойства, что открывает новые возможности для контролируемой модификации нанотрубок.

Целью данной работы является синтез Fe- и Cu-Zn-содержащих катализаторов, на основе микро-мезопористого носителя, содержащего цеолит ZSM-5 и алюмосиликатные нанотрубки галлуазита, для реакции гидрирования углекислого газа с получением ценных продуктов с добавленной стоимостью, а именно, углеводов C_2-C_4 и метанола.

Синтезированные носитель H-ZSM-5/ГНТ и катализаторы Fe/H-ZSM-5/ГНТ, Cu-Zn/H-ZSM-5/ГНТ исследованы физико-химическими методами анализа (рентгенофазовый анализ, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, элементный анализ, просвечивающая электронная микроскопия, термопрограммируемое восстановление водородом). Активность катализатора Fe/H-ZSM-5/ГНТ изучена в проточной каталитической установке, оборудованной реактором из нержавеющей стали с неподвижным слоем катализатора в гидрировании CO_2 в диапазоне температур 320–360 °С, давлении 2 МПа, мольном соотношении $H_2/CO_2 = 2$. Активность катализатора Cu-Zn/H-ZSM-5/ГНТ изучена в проточной каталитической установке, оборудованной реактором из нержавеющей стали с неподвижным слоем катализатора в гидрировании CO_2 в диапазоне температур 210–320 °С, давлении 5 МПа, мольном соотношении $H_2/CO_2 = 3$.

Синтезированный носитель обладает микро-мезопористой структурой с удельной площадью поверхности 277 m^2/g , объемом микропор 0,07 cm^3/g , согласно данным элементного анализа, фактическое содержание металлов

близки к расчетным значениям (Fe – 5 % масс., Cu:Zn – 3:1,5 % масс.). Изучено влияние температур реакций на конверсию CO_2 и распределение продуктов. Катализаторы на основе алюмосиликатных нанотрубок галлуазита продемонстрировали селективность в образовании метанола и углеводородов $\text{C}_2\text{-C}_4$ 88 % и 16 % соответственно (рис.1). Введение мезопористого компонента в состав катализатора способствует увеличению селективности по целевому продукту.

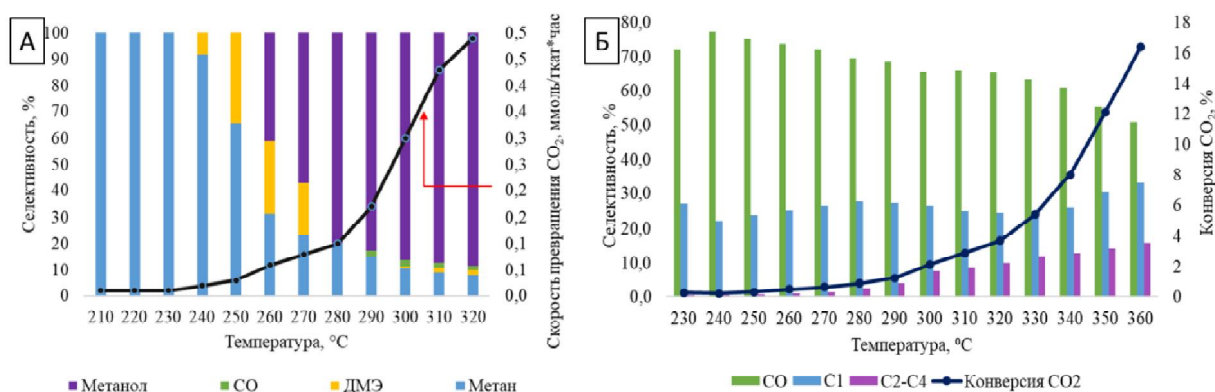


Рис. 1. Селективность образования продуктов реакций и скорость превращения CO_2 в зависимости от температуры в присутствии катализаторов Cu-Zn/H-ZSM-5/ГНТ (А), Fe/H-ZSM-5/ГНТ (Б)

Исследование выполнено при поддержке Российской Федерации в лице Минобрнауки России (Название «Метастабильные катализаторы, полученные лазерной обработкой в жидкости, для эффективного дегидрирования алканов», № Соглашения 075-15-2021-1386, Шифр 13.2251.21.0100).

Литература

- [1] Férey G., Serre C., Devic T. // Chemical Society Reviews. 2011. V. 40. № 2. P. 550–562.
- [2] Smirnova E.M., Melnikov D.P., Demikhova N.R., Rubtsova M.I., Brindikova E.E., Glotov A.P., Vinokurov V.A. // Petroleum Chemistry. 2021. V. 61. № 7. P. 773–780.
- [3] Glotov A., Vutolkina A., Pimerzin A., Lvov Y. // Chemical Society Reviews. 2021. V. 50. № 16. P. 9240–9277.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ СЛОИСТЫХ ТИТАНОНИОБАТОВ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ КРАСИТЕЛЯ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО

Смирнов С.М., Крашенинникова О.В., Сыров Е.В., Князев А.В.

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

E-mail: okkraska@gmail.com.

Слоистые перовскиты – фазы Диона-Якобсона привлекают всё большее внимание исследователей в последние десятилетия благодаря своим фотокаatalитическим, сегнетоэлектрическим и диэлектрическим свойствам. Наибольший интерес вызывает возможность регулирования химического состава и кристаллической структуры (и, как следствие, свойств) данных веществ с помощью реакций ионного обмена и расслоения. Общая химическая формула фаз Диона-Якобсона может быть представлена как $A'[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$. Число n определяет количество перовскитоподобных слоев октаэдров, разделенных катионами $(A')^+$. Многие элементы могут быть встроены в структуру перовскита благодаря её гибкости. В случае фаз Диона-Якобсона это: $A' = (Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, H^+, Ag^+, NH_4^+, CuCl^+, CuBr^+, FeCl^+)$, $A = (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Bi^{3+}, Na^+, Ln^{3+})$ и $B = (Nb^{5+}, Ta^{5+}, Ti^{4+}, Mn^{4+})$ [1].

Впервые были получены новые слоистые фазы Диона-Якобсона $A'Ln_2Ti_2NbO_{10}$ ($A' = Rb, H; Ln = Pr, Nd$). Фазовая и химическая чистота соединений была подтверждена методами рентгеновской дифракции и рентгенофлуоресцентной спектроскопией. Соединения $RbPr_2Ti_2NbO_{10}$ и $RbNd_2Ti_2NbO_{10}$ были синтезированы с помощью твердофазных реакций между оксидами и нитратами соответствующих металлов, тогда как $HPr_2Ti_2NbO_{10} \cdot 1.5H_2O$ и $HNd_2Ti_2NbO_{10} \cdot 2H_2O$ были получены из Rb-содержащих фаз с помощью ионообменных реакций в растворе HCl (6 M). Кристаллические структуры $RbPr_2Ti_2NbO_{10}$ (P4/mmm, $a = 0.38223(1)$ нм, $c = 1.51485(8)$ нм, $R_{wp} = 3.87\%$) и $RbNd_2Ti_2NbO_{10}$ (P4/mmm, $a = 0.38153(1)$ нм, $c = 1.51200(6)$ нм, $R_{wp} = 3.62\%$) были уточнены методом Ритвельда. Термическое поведение соединений было изучено с помощью ДТА. Было установлено, что продукты ионного обмена представляют собой метастабильные гидраты. Из данных спектроскопии диффузного отражения рассчитаны ширина запрещенной зоны, потенциалы краёв валентной зоны и зоны проводимости полученных соединений. Все полученные соединения имеют ширину запрещенной зоны более 3.1 эВ, поэтому их можно использовать только в УФ-диапазоне излучения. Перед фотокаatalитическим экс-

периментом вещества были размолоты в шаровой мельнице. Распределение частиц по размерам было измерено до и после измельчения методом лазерной дифракции.

Фотокаталитическая активность материалов была исследована в реакции фотоокисления красителя метиленового синего (МС). Подробное описание экспериментальной установки представлено в литературе [2]. В качестве источника света использовали ультрафиолетовую ртутную лампу сверхвысокого давления ДРШ-250-3 номинальной мощностью 250 Вт. 100 мг измельченного фотокатализатора диспергировали в 50 мл раствора красителя (концентрация красителя 40 мг/л). Каждые 60 минут отбирали 4 мл раствора для измерения оптической плотности раствора красителя и определения его концентрации в фотометрической ячейке и выключали лампу. Общее время эксперимента составило 6 часов. Концентрацию красителя измеряли по линии поглощения метиленового синего на длине волны 664 нм с помощью спектрометра Shimadzu UV-1800.

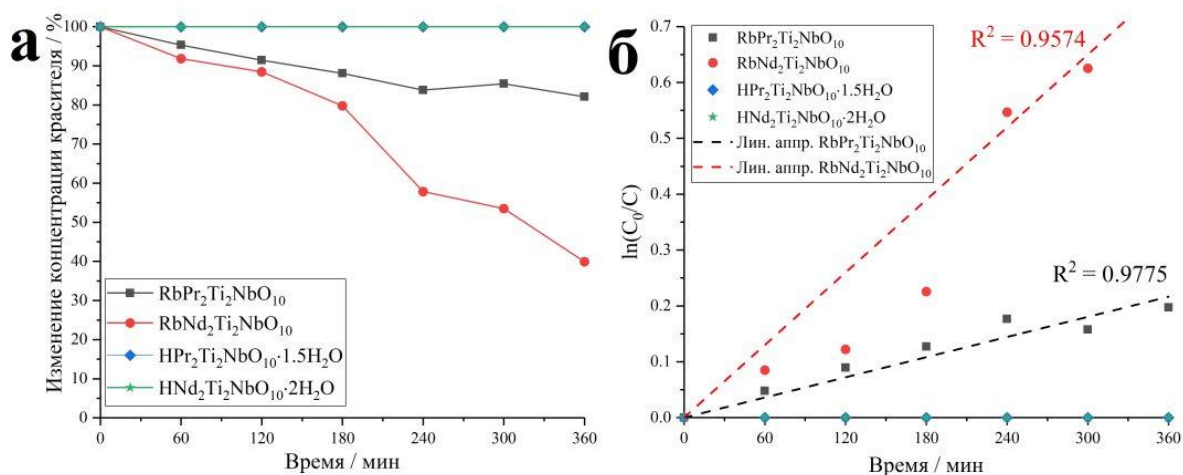


Рис. 1. а) концентрация метиленового синего во время фотокаталитического эксперимента, б) кинетические кривые для модели псевдо-первого порядка реакции фотоокисления

Как видно из Рис. 1 а, RbPr₂Ti₂NbO₁₀ и RbNd₂Ti₂NbO₁₀ показали некоторую конверсию, тогда как HPr₂Ti₂NbO₁₀·1.5H₂O и HNd₂Ti₂NbO₁₀·2H₂O не показали никакой. Это различие можно объяснить схемами генерации окислительных радикалов: похоже, что только радикалы $\bullet\text{O}_2^-$ могут эффективно окислять молекулы МС в этой системе, а радикалы $\text{OH}\bullet$ – нет. Поэтому твердые кислоты именно такого состава не могут быть использованы в качестве фотокатализаторов для окисления МС. Такой же эффект наблюдался для пироксиров [3], где генерация радикалов $\bullet\text{O}_2^-$ была подтверждена с помощью агентов – скавенжеров. Однако, другие твердые кислоты из фаз Диона-Якобсона могут иметь потенциал для образования этих радикалов из-за широкого разнообразия химического состава и, как следствие, различий в электронной структуре.

Фотокаталитический процесс деградации МС в течение 6 часов показан на Рис. 1 а. Зависимость концентрации красителя от времени облучения показывает общую конверсию около 18 % за 6 часов для $\text{RbPr}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$, и около 60 % для $\text{RbNd}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$. Фотокатализируемый процесс разложения красителя может быть описан кинетической моделью Ленгмюра-Хиншельвуда – кинетическим уравнением первого порядка относительно концентрации МС. Наклон линейной аппроксимации данных в координатах $\ln(C_0/C)$ -t дает константу скорости (Рис. 1 б). Константа скорости фотоокисления МС с фотокатализатором $\text{RbNd}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ более чем в 3 раза выше, чем с $\text{RbPr}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$.

Литература

- [1] Lichtenberg F., Herrnberger A., Wiedenmann K. Synthesis, structural, magnetic and transport properties of layered perovskite-related titanates, niobates and tantalates of the type AnBnO_{3n+2} , $\text{A}'\text{Ak}-1\text{BkO}_{3k+1}$ and $\text{AmBm}-1\text{O}_{3m}$ // Prog. Solid State Chem. 2008. Vol. 36, № 4. P. 253–387.
- [2] Fukina D.G. et al. Photocatalytic properties of β -pyrochlore $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ under visible-light irradiation // J. Solid State Chem. 2021. Vol. 300. P. 122235.
- [3] Fukina D.G. et al. Features of the electronic structure and photocatalytic properties under visible light irradiation for $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ with β -pyrochlore structure // Solid State Sci. 2022. Vol. 126. P. 106858.

СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНОГО МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА ДИГИДРИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА

Солнцева Д.В., Конькова Т.В., Ванчурин В.И.

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

В процессе получения капролактама, одной из важнейших стадий является дегидрирование циклогексанола в циклогексанон, осуществляемое при использовании катализатора. В последние годы, большинство исследований проводится с катализаторами на основе медных составов [1]. Так, например, на ОАО «Гродно Азот» для процесса дегидрирования, используется импортный катализатор немецкой фирмы БАСФ, выпускаемый под маркой НЗ-11, содержащий около 20 мас. % оксида меди, однако, недостатком катализатора НЗ-11 является его низкая термостабильность. В связи с этим встает вопрос о разработке технологии термостабильного медьсодержащего катализатора из раствора аммиачно-карбонатного комплекса меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3] \cdot [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]$.

Осаждение меди на носитель, который представлен в виде белой сажи (SiO_2) и бёмита (AlOOH), осуществляли при постоянном перемешивании в течении 4 часов в интервале температур 90–95 °С, образцам присвоены наименования ГКМ-БС₉₀, ГКМ-БС₉₅. Полученный катализатор сушили при температуре 115–120 °С, и прокачивали при температуре 300 °С в течении 2 часов.

Элементный состав образцов полученных катализаторов определяли энергодисперсионным методом с помощью приставки Bruker к сканирующему электронному микроскопу марки «Quattro S» (Thermo Fisher Scientific).

Текстурные характеристики образцов рассчитывали на основании изотерм адсорбции азота, полученных при 77 К на объемнометрической установке Nova 1200e (Quantachrome). Удельную поверхность образцов рассчитывали методом БЭТ. Суммарный сорбционный объем мезо- и микропор определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0,995. Средний диаметр мезопор – методом Барретта–Джойнера–Халенды по десорбционной ветви изотермы. Перед измерением изотерм проводили активацию образцов при 300 °С и остаточном давлении 10–3 мм рт. ст. в течение 4 ч [2].

По данным элементного анализа (табл. 1) при повышении температуры осаждения гидроксокарбоната меди из раствора на носитель от 90 до 95 °С, меняется удельный вес составляющих элементов образцов катализаторов. Так, содержание меди уменьшилось на 9,28 мас %, алюминия на 3,61 мас %. Доля прочих примесей и элементов в структуре образцов катализаторов имеет тенденцию к увеличению.

Таблица 1. Данные элементного анализа полученных катализаторов

Образец	Содержание, мас%					
	C	O	Al	Si	Cu	Прочие примеси
ГКМ-БС ₉₀	4,22	42,61	8,42	24,38	20,11	0,27
ГКМ-БС ₉₅	6,09	52,11	4,81	24,45	10,83	1,70

Таблица 2. Текстурные характеристики носителей и катализаторов в зависимости от состава и условий синтеза

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Диаметр мезопор, нм
НЗ-11	88	0,312	24,8
Белая сажа	42	0,077	3,9
Бемит	165	0,568	3,8
ГКМ-БС ₉₀	367	0,763	3,1
ГКМ-БС ₉₅	269	0,786	3,0

В результате проведенных исследований, были получены текстурные характеристики образцов катализаторов, представленных в (табл. 2). По отношению к немецкому катализатору НЗ-11, образцы катализаторов ГКМ-БС обладают более развитой пористой структурой, так объем пор возрастает в 2,5 раза. Удельная поверхность образца ГКМ-БС₉₀ увеличивается на 279 м²/г, а катализатора ГКМ-БС₉₅ – на 181 м²/г за счет наличия в его составе нанодисперсного осажденного гидроксокарбоната меди.

Изотермы адсорбции азота на полученных катализаторах ГКМ-БС, а также дифференциальные кривые распределения пор представлены на рис. 1 и рис. 2. Изотермы образцов катализаторов ГКМ-БС₉₀ и ГКМ-БС₉₅ практически идентичны по форме, но удельная поверхность последнего образца катализатора (ГКМ-БС₉₅) меньше на 26,7 %, а объем пор увеличивается на 3 %. В данном случае, удельная поверхность определяется количеством меди.

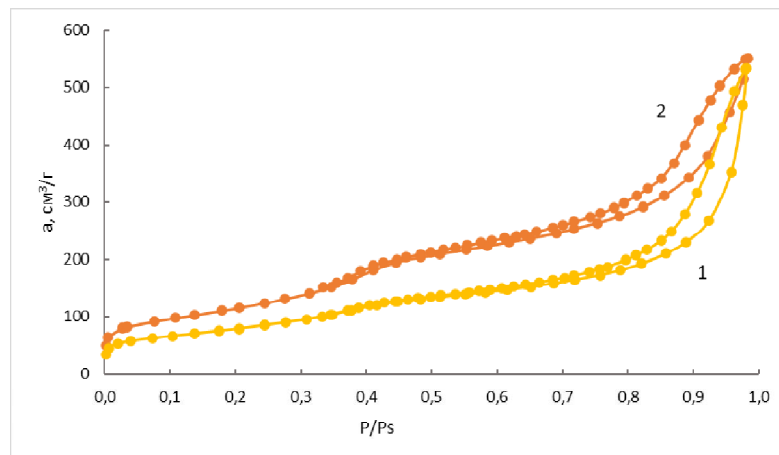


Рис.1. Изотерма адсорбции азота при 77 К полученных катализаторов: 1 – ГКМ-БС₉₅, 2 – ГКМ-БС₉₀

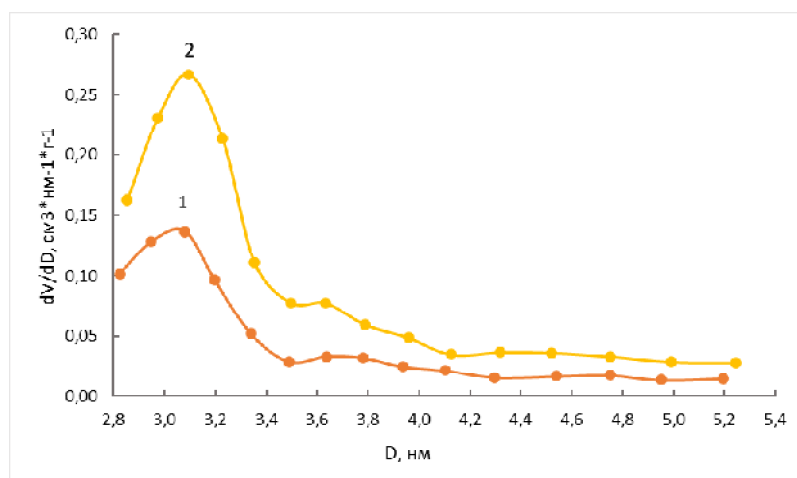


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения пор по диаметрам катализаторов в зависимости от температуры осаждения активного компонента на носитель.

1, 2, — катализаторы ГКМ-БС₉₅, ГКМ-БС₉₀ соответственно.

Таким образом, в результате проведенных исследований выявлено, что для максимального осаждения активного компонента в виде наноструктурированного гидроксокарбоната меди на носитель оптимальной температурой процесса является 90 °С, о чем свидетельствует, максимальные величины содержания меди и удельной поверхности образца катализатора ГКМ-БС₉₀.

Литература

- [1] Arturo Romero, Aurora Santos, Danial Escrig, Ernesto Simon. // Applied Catalysis A: General. 2011. № 392. С. 19–27.
- [2] Конькова Т.В., Ванчурин В.И., Караченко О.И., Либерман Е.Ю. // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. № 8. С. 1192–119.

ОСОБЕННОСТИ КОМПАКТИРОВАНИЯ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР

Соловцова О.В., Хозина Е.В., Меньщиков И.Е., Школин А.В., Фомкин А.А.

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

В настоящее время для решения задач энергетики, таких как транспортировка и хранение топлива, активно развиваются новые технологии, в том числе, использующие явление адсорбции. Эффективность адсорбционных технологий определяется свойствами адсорбционных материалов: развитостью пористой структуры и устойчивостью к механическим, температурным и химическим воздействиям [1].

Пористость металл-органических каркасных структур (МОКС), гибридных пористых материалов, представляющих собой двух- или трехмерные каркасы, образованных ионами или кластерами металлов и органическими линкерами, зависит от исходных компонентов и условий синтеза, рациональный подбор которых позволяет синтезировать оптимальный МОКС для конкретного применения.

Однако, для повышения производительности МОКС как адсорбентов, например, при использовании в технологиях разделения и хранения газов, необходимо также улучшить их функциональные свойства, а именно плотность и механическую прочность. Одним из наиболее простых способов решить эту проблему является метод компактирования.

Если компактирование жестких адсорбентов, таких как цеолиты и угли, не приводит к заметной деградации их пористой структуры, и, следова-

тельно, адсорбционной емкости, то прессование МОКС может сопровождаться изменением геометрии каркаса и даже его полным разрушением [2].

С целью определения оптимальных условий компактирования для получения функциональных адсорбентов на основе МОКС нами исследовались зависимости изменения плотности МОКС на основе меди (CuBTC, BTC - 1,3,5-бензолтрикарбоксилат) и циркония (ZrBDC, BDC - 1,4-бензолдикарбоксилат) от приложенного давления формования.

Как следует из результатов исследования, представленных на рис. 1, изменение насыпной плотности порошков синтезированных соединений происходит в две стадии, которые характеризуются разными скоростями процесса.

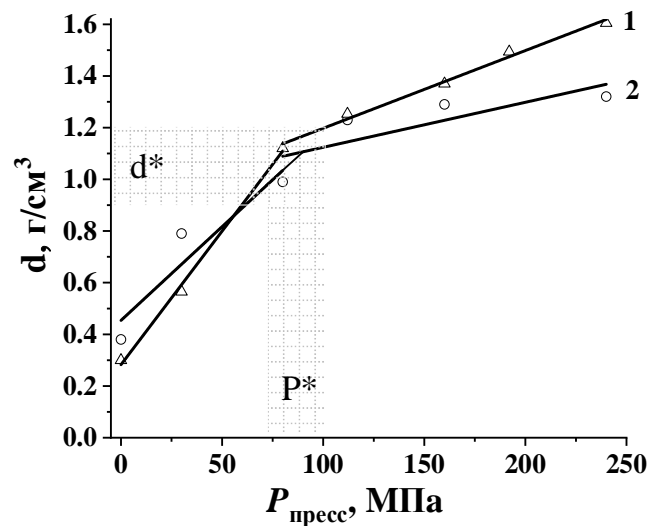


Рис. 1. Зависимость плотности материалов ZrBDC (1), CuBTC (2) от приложенного давления формования. Сплошные прямые – аппроксимация изменения насыпной плотности. Параметрами d^* и P^* обозначены пороговые значения плотности порошков МОКС и давление компактирования порошка, при котором они достигаются

Согласно качественной модели [3] уплотнение порошков на начальной стадии осуществляется вследствие перемещения частиц, сопровождающихся сокращением межчастичного пространства, разрывом и образованием контактов между частицами. В результате, резкое увеличение плотности по сравнению с исходным значением наблюдается уже при минимальном выбранном значении прессования 30 МПа: в 1.9 (ZrBDC) и 2.1 (CuBTC). Различия в скоростях уплотнения исследуемых порошков ZrBDC и CuBTC, обусловлены разностью форм и дисперсности их частиц, а также интенсивности межчастичной адгезии. Переход ко второй стадии процесса сопровождается уменьшением скорости уплотнения порошков МОКС с увеличением давления прессования и, по-видимому, сопровождается деформацией частиц и перестройкой структуры каркаса, включая длину и угол связей в кристаллах [4, 5]. Пороговые значения давления прессова-

ния P^* , указывающие на переход между двумя стадиями уплотнения исследуемых порошков, можно условно определить по точке пересечения прямых, аппроксимирующих участки кривых функции $d(P_{\text{пресс}})$. Каждый из исследуемых порошков характеризуется своими значениями P^* и d^* : ~ 75 МПа и 1.1 г/см³ (ZrBDC), 50 МПа и 1.18 г/см³ (CuBTC), что обусловлено, по-видимому, различием в их механических свойствах. Отметим, что значения d^* близки к теоретическим значениям плотности одиночного кристалла МОКС $d_{\text{кр}}$ для ZrBDC: 1.24 г/см³ [6]) и 0.89 г/см³ (HKUST-1) [7]. Как следует из рис. 1, уменьшение скорости уплотнения наиболее заметно при компактировании кристаллического порошка ZrBDC, чья плотность возрастает до теоретически рассчитанного значения кристаллической плотности при 100 МПа, а при 240 МПа достигает значения 1.6 г/см³. В том же интервале давлений прессования плотность компактированного порошка CuBTC уже превышает значение $d_{\text{кр}}$, достигая значения 1.32 г/см³ при 240 МПа.

Таким образом, компактирование порошков МОКС должно осуществляться при давлениях прессования от P^* до значений, соответствующих достижению максимального значения $d_{\text{кр}}$. Для порошков ZrBDC и CuBTC оптимальным является компактирование при давлениях 75- 100 МПа, которое позволяет избежать перестройки структуры каркаса, его разрушения и последующей аморфизации всего материала, и получить адсорбент с высокой плотностью при минимальной деградации пористости.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-73-00184.

Литература

- [1] Ntouros V., Kousis I., Pisello A.L., Assimakopoulos M.N. *Energies*. 2022. 15. 1489. 21.
- [2] Yuan S., Sun X., Pang J., Lollar C., Qin J.-S., Perry Z., Joseph E., Wang X., Fang Y., Bosch M., Sun D., Liu D., Zhou H.-C. *Joule*. 2017. Vol. 1. Is.4. P. 806-815.
- [3] Андриевский Р.А. Порошковое материаловедение. М.: Металлургия. 1991. 205с
- [4] Ardelean O., Blanita G., Borodi G., Lazar M.D., Misan I., Coldea I., Lupu D. // *Inter. J. Hydr. Ener.* 2013. Vol. 38. P. 7046–7055,
- [5] Tagliabue M., Rizzo C., Millini R., Dietzel P.D.C. Blom R., Zanard S. // *J. Porous Mater.* 2011. Vol. 18. P. 289–296.
- [6] Goldsmith J., Wong-Foy A. G., Cafarella M. J., Siegel D. J., *Chem. Mater.*, 2013. Vol. 25. P. 3373–3382.
- [7] Peng Y. Krungleviciute V., Eryazici I., Hupp J.T. // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135. P. 11887–11894.

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМА ВОССТАНОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША

Соломоник И.Г., Мордкович В.З.

*Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов,
Россия, г. Москва, г. Троцк. E-mail: solomonik@tisnum.ru.*

Синтез Фишера-Тропша (СФТ), насчитывающий почти столетнюю историю, [1] является одним из немногих реализованных в промышленности процессов получения моторных топлив и ценных химических реактивов из не нефтяного сырья [2, 3]. Для проведения СФТ необходим катализатор в восстановленной форме. В зависимости от условий активации, природы носителя и концентрации нанесённого компонента часть металла восстанавливается до Co^0 , часть – остаётся в форме оксидов кобальта различной стехиометрии. В процессе получения катализатора в восстановленной форме также образуются смешанные оксиды активного компонента и носителя. Основными характеристиками активированной формы катализатора, влияющими на его эффективность в СФТ для данной структуры и кислотности, являются степень восстановления кобальта и зависящая от дисперсности металла площадь его поверхности. Стехиометрическое восстановление поверхностного оксида Co_3O_4 , образующегося в результате предварительной термообработки катализатора, протекает в две сильно экзотермичные стадии до CoO и затем до металлического кобальта [4, 5].

Рассматриваемые в литературе условия восстановления варьируются весьма широко и различаются как по температуре (от 250 до 500 °С), так и по продолжительности, составу газа–восстановителя (от чистого водорода до его 5%-ных смесей с инертными газами; в синтез-газе, в чистом CO и даже с помощью введённого на поверхность бориды натрия), объёмной скорости газа. Существующие представления о кобальтовых катализаторах СФТ не позволяют сделать априорный выбор оптимизированных режимов активации для новых каталитических систем.

В связи с этим в настоящей работе был проведён комплекс физико-химических исследований для нахождения условий, позволяющих получать высокопроизводительную систему на базе цеолит-содержащего кобальтового катализатора с теплопроводящей перколяционной сетью (порошок алюминия).

При восстановлении катализатора $20Co/[H\beta(38) + 50\% \text{ ПАП-2} + SB1]$ одновременно протекает ряд конкурирующих процессов:

1. Собственно восстановление водородом оксидов кобальта с возникновением металлического кобальта и неупорядоченных дефектных нестехиометрических оксидов кобальта;
2. Удаление из пористой системы реакционной воды;
3. Окисление металлического алюминия реакционной во-

дой, равно как и водой, содержащейся в газе-восстановителе, сопровождающееся выделением водорода и образованием бемита; 4. Окисление уже ранее восстановленного кобальта присутствующей в системе водой; 5. Превращения бемита при соответствующей температуре в аморфный или окристаллизованный бемит, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 6. Взаимодействие существующих и вновь возникающих нестехиометрических оксидов кобальта с присутствующим бемитом и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Последний образуется при термоллизе как из связующего (бемит), так и из поверхностной плёнки над прореагировавшим с водой алюминием; 7. Дальнейшие превращения протошпинельных и шпинельных кобальтсодержащих структур.

Эксперименты по восстановлению и кислородному титрованию проведены на установке Autosorb-1-C (Quantachrome Instruments, США) для одной и той же охарактеризованной партии катализатора, исследованного как в виде порошка (фракция 0,2–0,4 мм), так и в форме цилиндрических гранул-экструдатов.

После восстановления в контролируемых условиях поверхность катализатора очищалась от сорбированного водорода и воды в токе гелия марки «А» при температуре 400 °С (для восстановления 350 °С и 400 °С) или 450 °С в случае проведения восстановления при 450 °С. По низкотемпературной физической сорбции импульсов кислорода из смеси 10 % O_2/He и высокотемпературного окисления 450 °С одного и того же образца определяли степень восстановления, поверхность металла и диаметр кристаллита Co° . Сопоставление расчётных величин степеней восстановления, полученных из экспериментов по титрованию кислородом и потреблению водорода в ходе термопрограммированного восстановления позволило выбрать наиболее физически адекватную модель. Степень восстановления ((R%)) определена как отношение доступного для объёмного окисления металлического кобальта после восстановления к общему количеству металла в катализаторе. Причём, как показано для средних степеней восстановления, наиболее адекватной моделью является трансформация исходного Co_3O_4 (без учёта нестехиометричности возникающих фаз) до $[\text{Co}^0 + \text{CoO} + \text{Co}_3\text{O}_4]$.

Синтез углеводородов (объёмное отношение $\text{H}_2:\text{CO}:\text{N}_2 = 63:31,5:5,5$; при этом азот – хроматографическая метка) проводился в стальном трубчатом реакторе на проточной каталитической установке при давлении 20 атм. Перед синтезом образец катализатора (гранулы (3-4) мм, 2,5 мм) объемом 2,5 мл загружали в реактор и восстанавливали в выбранных условиях при атмосферном давлении. Каталитическую систему разрабатывали в токе синтез-газа (объёмная скорость — 1000 ч^{-1}), поднимая температуру со 170 °С на 10 °С каждые 6 часов (в режиме «stop&go») до температуры синтеза, при которой достигалось оптимальное соотношение производительности катализатора по жидким углеводородам и селективности по этим продуктам (т.н. «оптимальная температура»). Затем ступенчато

(с шагом 1000 ч^{-1}) увеличивали объемную скорость подачи газа с 1000 до 4000 ч^{-1} . При каждой объёмной скорости синтез проводили до достижения стационарного состояния и оптимальной температуры.

Показано, что равновесное состояние поверхности катализатора практически достигается в течение 4 часов (при постоянстве других параметров активации) уже для 5-10% концентрации водорода. Увеличение объемной скорости или температуры активации обуславливает сильный рост как доли восстановленного металла, так и площади его поверхности. При этом последний параметр зависит и от содержания водорода в газе. Технологически привлекательным является снижение температуры восстановления, что также способствует уменьшению вторичного взаимодействия кобальта с носителем.

Найдено, что при температуре $350 \text{ }^\circ\text{C}$ и линейной скорости газа-восстановителя не менее 1 м/сек достигается необходимая для эффективного СФТ степень восстановления кобальта 40–50 % при условии достаточного времени обработки. Следует отметить, что при использовании в качестве газа-восстановителя водорода необходима осушка стандартного баллонного газа (влажность по паспортным данным $0,2 \text{ г/м}^3$ или 246 ppm) во избежание реокисления восстановленного кобальта при этой температуре. Осушка входящих газов до давления воды 20–30 ppm, что соответствует точке росы ниже минус $70 \text{ }^\circ\text{C}$ – минус $80 \text{ }^\circ\text{C}$, эквивалентна повышению температуры восстановления на $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Литература

- [1] Dry M.E. // Catalysis Science and Technology. 1981. Vol. 1, J.R. Anderson, M. Boudart (eds.), Springer-Verlag, Berlin, pp. 159–255.
- [2] Steynberg A.P. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2004. Vol. 152, A. Steynberg, M. Dry (eds), Elsevier, Amsterdam, pp. 1–63.
- [3] Witchers Jr. H.P., Eliezer K.F., Mitchell J.W. // Ind. Eng. Chem. Res. 1990. Vol. 29. N. 9, P. 1807–1814.
- [4] Chernavskii P.A., Pankina G.A., Lunin V.V. // Catal. Lett. 2000. Vol. 66 . N. 3. P. 121–124.
- [5] Зайцев А.В., Козлова Г.В., Боровков В.Ю. // Изв. АН СССР. Сер.хим. 1990. № 11. С. 2640.

СОСТАВ И СТРУКТУРА БИОУГЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ПИРОЛИЗА, ТОРРЕФИКАЦИИ И ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ КАРБОНИЗАЦИИ

**Степачёва А.А., Маркова М.Е., Луговой Ю.В., Манаенков О.В.,
Долуда В.Ю., Михайлов С.П.**

Тверской государственный технический университет, Россия, г. Тверь.

E-mail: a.a.stepacheva@mail.ru.

В настоящее время процессам термохимической конверсии биомассы, включая фракционирование, пиролиз, газификацию, ожижение и т.д., уделяется большое внимание со стороны многих исследователей и отраслей промышленности [1]. Большое количество исследований позволяет выделить несколько основных этапов при переработке биомассы:

- фракционирование
- гидролиз
- получение летучих или жидких продуктов
- получение биоугля.

Биоуголь находит широкое применение как твердое топливо, сорбент, носитель для катализаторов. На состав и свойства биоугля оказывает большое влияние метод его получения.

Пиролиз разрушает химические связи с образованием новых соединений и обладает высокой гибкостью при переработке сырья из биомассы. Этот процесс термохимически превращает биомассу в жидкость (био-нефть), древесный уголь (биоуголь) и неконденсируемые газы путем нагрева примерно до 480 °С или более [2]. Низкая температура процесса и более длительное время пребывания способствуют образованию угля.

Торрефикация определяется как термический процесс преобразования биомассы в биоуголь. Торрефикация – это мягкий процесс пиролиза, который происходит при температурах от 200 до 300 °С [3] в условиях дефицита кислорода в течение 0,5–2 ч. Торрефицированная биомасса имеет более низкие атомные соотношения О/С и Н/С, что делает ее похожей на уголь [4]. Параметры процесса торрефикации, такие как температура, время выдержки, скорость нагрева, содержание влаги в биомассе, размер частиц, оказывают прямое влияние на конечные свойства торрефицированной биомассы [5].

Процесс гидротермальной карбонизации, также известный как влажная торрефикация, обычно выполняется в докритическом диапазоне температур воды (180–250 °С) при соответствующем давлении. Гидроуголь – это материал, полученный в результате процесса карбонизации, и он напоминает бурый уголь по своему элементному составу и теплотворной способ-

ности. Высокое содержание влаги в биомассе особенно благоприятно для этого процесса, так как нет необходимости в предварительном процессе сушки. Кроме того, уголь, полученный с использованием процесса карбонизации, имеет пониженное содержание золы [6].

В данной работе были исследованы состав, структура и свойства биоуглей, полученных из сосновых и березовых опилок с использованием методов медленного пиролиза, торрефикации, гидротермальной карбонизации. Состав сосновых опилок представлен целлюлозой (52,84 масс. %), гемицеллюлозами (7,85 масс. %), лигнином (27,03 масс. %), экстрактивными веществами (6,72 масс. %). Состав березовых опилок представлен целлюлозой (43,38 масс. %), гемицеллюлозами (33,18 масс. %), лигнином (21,23 масс. %), экстрактивными веществами (2,21 масс. %). Влажность образцов составила 3,20 масс. % для сосновых и 2,73 масс. % для березовых опилок. Содержание золы составляло 0,36 масс. % и 0,42 масс. % соответственно.

Пиролиз опилок проводили с использованием экспериментальной установки [7]. Процесс проводили в течение 50 мин при температуре 500 °С в токе азота с использованием частиц исходного сырья размером 1–2 мм (Биоуголь 1). Торрефикацию опилок проводили с использованием той же экспериментальной установки в течение 3 часов при температуре 200 °С в токе азота с использованием частиц исходного сырья размером 1–2 мм (Биоуголь 2). Гидротермальную карбонизацию опилок осуществляли в стальном термостатируемом реакторе-автоклаве при 250 °С в течение 2 часов при соотношении вода-сырье 5:1 масс., процесс проводили при атмосферном давлении азота с использованием частиц исходного сырья размером 1–2 мм (Биоуголь 3).

Элементный состав исходного сырья и полученных биоуглей определяли с помощью анализатора CHNS-O EМА502. Пористость сырья и продукта определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора поверхности Beckman Coulter SA 3100. Полученные результаты представлены в таблице.

Сравнение полученных результатов показало, что как для сосновых, так и для березовых опилок биоуголь с наибольшим содержанием углерода и наибольшей площадью поверхности был получен при использовании метода гидротермальной карбонизации. В этом случае влага (в виде перегретого пара) предположительно оказывает гидролитическое действие на целлюлозу и гемицеллюлозы, приводя к частичному ожижению полисахаридов. При этом получаемый продукт сохраняет пористую структуру лигнина, что оказывает влияние на пористость биоугля. Медленный нагрев, помимо деструкции основных компонентов древесины, приводит так же к нарушению пористой структуры и частичной кавитации пор.

Таблица. Элементный состав и пористость древесных опилок и биоуглей

	Сосновые опилки				Березовые опилки			
	Исходное сырье	Биоуголь 1	Биоуголь 2	Биоуголь 3	Исходное сырье	Биоуголь 1	Биоуголь 2	Биоуголь 3
С, масс. %	50,2	68,9	62,0	82,3	49,8	65,7	60,6	79,9
Н, масс. %	6,2	5,3	5,8	4,5	6,3	5,6	5,8	4,6
О, масс. %	42,8	25,2	31,6	12,8	44,9	28,4	33,2	15,3
N, масс. %	0,6	0,4	0,5	0,2	0,3	0,2	0,2	0,1
S _{БЭТ} , м ² /г	8,5	17,9	15,6	23,2	9,3	22,3	20,8	25,7
V _{пор} , см ³ /г	0,12	0,26	0,23	0,34	0,14	0,32	0,30	0,38

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-79-10096).

Литература

- [1] Chen W-H et al. // Appl Energy. 2019. V. 237. P. 283.
- [2] Pecchi M., Baratieri M. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2019. V. 105. P. 462.
- [3] Acharya B., Sule I., Dutta A. // Biomass Conv. Bioref. 2012. V. 2. P. 349.
- [4] Mei Y. et al. // Ind. Crop. Prod. 2016. V. 92. P. 26.
- [5] Abdulyekeen K.A. et al. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2021. V. 150. P. 111436.
- [6] Makela M., Benavente V., Fullana A. // Appl. Energy. 2015. V. 155. P. 576.
- [7] Lugovoy Yu.V. et al. // J. Chem. Eng. 2019. Article 7135235.

МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИНИТРОБЕНЗОЛА

Стрекалова А.А.^{1,2}, Шестеркина А.А.^{1,2,3}, Кустов Л.М.^{1,2,3}

¹ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Россия, г. Москва. E-mail: anna.strelkova1994@mail.ru.

²ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Россия, г. Москва.

³ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», химический факультет, Россия, г. Москва.

Ароматические амины, получаемые каталитическим восстановлением соответствующих моно- и динитросоединений, широко используются в синтезе различных соединений тонкого органического синтеза, красителей, уретанов, а также в фармацевтической промышленности. Наиболее

эффективными гетерогенными катализаторами для гидрирования данного процесса являются системы на основе металлов платиновой группы [1–3], а также катализаторы типа Ni-Ренея [4–5]. Однако, данные катализаторы несмотря на их высокую эффективность, имеют ряд существенных недостатков, таких как, высокое содержание активного компонента в составе образцов и, следовательно, высокая стоимость, токсичность и в большинстве случаев необходимы жесткие условия реакции. Применение никельсодержащих систем требует высоких температур и высокого давления водорода, а также длительного времени реакции [6–7]. Несмотря на большое количество предлагаемых катализаторов гидрирования нитро соединений в научной литературе, поиск новых коммерчески доступных высокоэффективных систем, является чрезвычайно важной научной задачей.

Нами для селективного восстановления м-динитробензола (м-ДНБ) с получением целевого продукта м-нитроанилина (м-НА) предложены новые нанесенные монометаллические катализаторы на основе неблагородных металлов (Cu, Fe, Co, Ni), полученные методом осаждения гидролизом мочевины в условиях микроволнового нагрева. Данный метод обладает рядом преимуществ, таких как: равномерный нагрев, высокая селективность процессов, минимальное потребление энергии, более экологичные и эффективные по сравнению с используемыми процессами.

Приготовление образцов (Cu/SiO₂, Fe/SiO₂, Co/SiO₂, Ni/SiO₂) с содержанием активного компонента 5 масс. % осуществляли методом осаждения из прекурсора активного металла гидролизом мочевины в условиях СВЧ-нагрева на промышленный носитель SiO₂ (Acros Organic, 250 м²/г) при температуре 92 °С и мощности – 100 Вт, в течение 5 часов. Полученные катализаторы сушили под вакуумом в роторном испарителе при 40 °С, а затем прокачивали в муфеле при 300 °С в течение 4х часов. Реактор для синтеза образцов представлял собой микроволновую печь Multiwave Pro (Anton-Paar, Австрия), которая оснащена четырьмя тефлоновыми стаканами автоклавного типа.

В качестве катализаторов сравнения были синтезированы образцы методом осаждения термическим гидролизом мочевины с теми же составами (5% Cu/SiO₂; 5% Fe/SiO₂; 5% Co/SiO₂; 5% Ni/SiO₂) катализаторов. Синтез катализаторов проводили при 92 °С в течение 9 часов. После суспензию охлаждали при комнатной температуре и оставляли на ночь ‘состариваться’. Полученные катализаторы сушили под вакуумом в роторном испарителе при 40 °С, а затем прокачивали в муфеле при 300 °С в течение 4х часов.

Реакцию жидкофазного гидрирования м-динитробензола с получением м-нитроанилина проводили в автоклаве фирмы Parr объемом 100 мл при температуре 170 °С, начальном давлении H₂ 1,3 МПа в среде растворителя – тетрагидрофурана (ТГФ) в течение 4 часов. Количество исходного ДНБ составляло 0.4 г, стандарта Эйкозан 0.1 г, навеска катализатора 0.2 г,

объем растворителя (тетрагидрофуран – ТГФ) 30 мл во всех экспериментах.

Катализаторы на основе железа и кобальта оказались малоактивными в данных условиях реакций. Лучшие каталитические свойства проявили образцы на основе никеля и меди синтезированные в СВЧ-условиях, на которых конверсия исходного субстрата превышала 65% с сохранением высокой селективности по м-нитроанилину выше 75%. Синтезированные катализаторы были исследованы методами ТПВ-Н₂, РФА, ПЭМ. На основании данных методов РФА и ТПВ-Н₂ было обнаружено образование фаз филлосиликата никеля и меди в образцах.

Таким образом, можно сделать вывод, что осаждение в условиях СВЧ-нагрева при синтезе образцов является более экономически выгодным способом получения высокоэффективных катализаторов, при котором в 2–3 раза снижается время синтеза образцов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 075-15-2021-591, а также Гранта РНФ № 23-73-30007.

Литература

- [1] Redina E.A., Vikanova K.V. // J. Phys. Chem. 2018. V. 92. P. 2374.
- [2] Yeong K.K., Gavriilidis A., Zapf R., Hessel V. // Catal. Today. 2003. V. 81. P. 641.
- [3] Figueras F., Coq B. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2011. V. 173. P. 223.
- [4] Cheng H., Lin W., Li X., Zhang et al. // Catalysts. 2014. V. 4 (3). P. 276.
- [5] Shuvalova E.V., Kirichenko O.A., Kustov L.M. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2017. V. 66. P. 34.
- [6] Sorribes I., Liu L., Corma A. // ACS Catal. 2017. V. 7. P. 2698.
- [7] Zheng Y., Ma K., Wang H. // Catal. Lett. 2008. V. 124. P. 268.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА И БЕНЗОЛА

Стыценко В. Д., Мельников Д.П., Глотов А.П.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», РФ, г. Москва. E-mail: vds41@mail.ru.

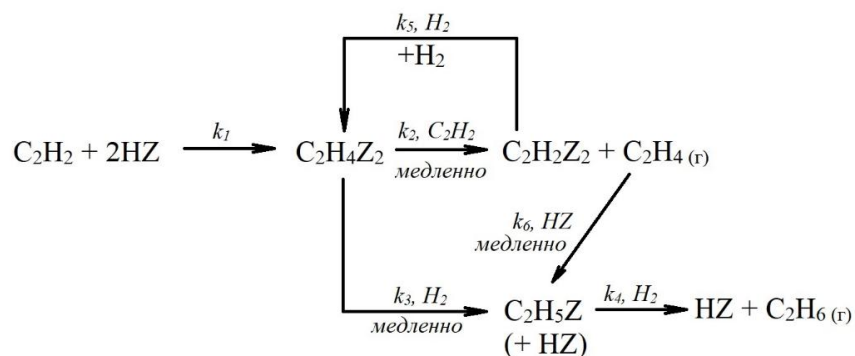
Изучены кинетика и механизм гидрирования ацетилен и бензола на новых биметаллических Pd-Fe/, Pd-Mn/ и NiCr/Al₂O₃ катализаторах, полученных разложением металлоорганических комплексов в атмосфере Н₂.

Эти катализаторы обладают более высокой активностью и селективностью по этилену в сравнении с известными катализаторами.

Таблица 1. Сравнение свойств Pd-содержащих катализаторов гидрирования ацетилена

Катализатор	T, К	P, бар	X, %	S _{C₂H₄} , %	Активность, моль/г Pd/ч	TOF, с ⁻¹	Ссылка
Pd-Au/TiO ₂	343	1	100	45	~0,283	–	1
Pd-In/Al ₂ O ₃	333	21	~85	~40	–	0,8	2
Pd/стекловолокно	328	1	80	60	–	0,55	3
Pd ₂₀ Ag ₈₀ /Al ₂ O ₃	303	10	67	72	–	0,5	4
PdFe-1-500	318	1	87	88	1,67	0,31	5
PdMn-2-300	313	1	87	84	4,22	0,74	6

Катализаторы охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, рентгеновской дифракции; состояние адсорбированных частиц H₂, C₂H₄ и C₂H₂ и бензола исследовано методами температурно-программированной десорбции водорода, ИК-спектроскопии диффузного отражения, а также динамической адсорбции C₂H₄-C₂H₂ и бензол-H₂. Обнаружена прочная хемосорбция этилена, ацетилена и бензола и показано существование адсорбционного замещения в системах этилен-ацетилен и бензол-водород на поверхности катализатора. Установлено, что при конверсии C₂H₂ (X) до 75 % этилен и этан образуются по параллельной схеме, причем значения порядка реакции по H₂ и C₂H₂ равны нулю. Описаны экспериментально обоснованные модели процесса гидрирования ацетилена, а также бензола. Кинетический анализ гидрирования ацетилена показал, что при X < 0,75 концентрация комплекса C₂H₄Z₂ постоянна и близка к 1. Схема процесса приведена ниже.



Кинетические уравнения гидрирования ацетилена (А) и бензола (В) имеют вид:

$$X_A = \frac{(K+\mu)\{1-\exp[-(2+K-S)k_3 t]\}}{2+K-S} \quad (1)$$

$$\ln \left[\frac{1-3X_B/\delta}{1-X_B} \right] = \frac{k_2 K_6 P_B^0 (\delta-3)}{V_0 [1+(\delta-3)K_5]} \quad (2)$$

где $K=k_2/k_3$, $C_H^0/C_A^0=\mu$, $C_H^0/C_B^0=\delta$, S – селективность по этилену, P_B^0 – начальное давление бензола, V_0 – объемная скорость подачи реакционной смеси (c^{-1}). K_5 и K_6 – константы адсорбционного замещения циклогексана водородом и бензолом.

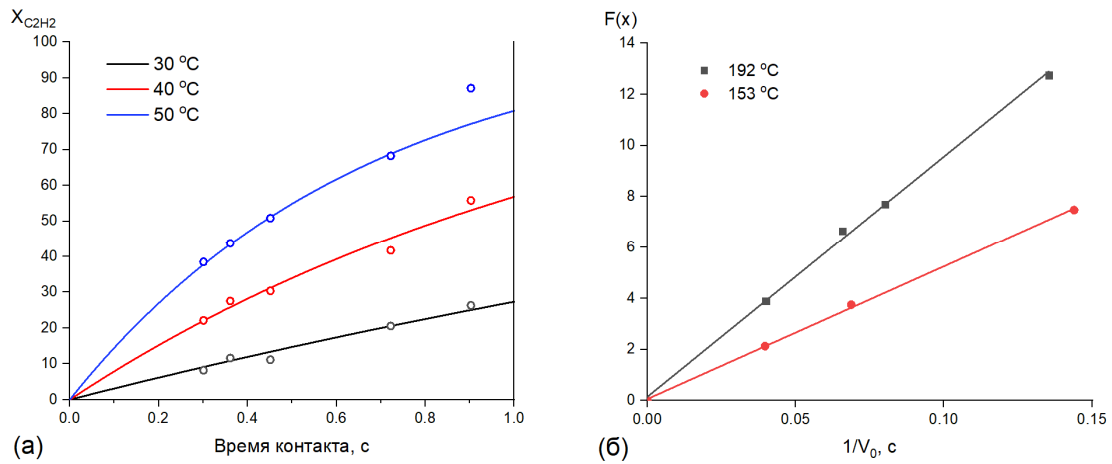


Рис. 1. Применимость уравнений (1) и (2) для описания кинетики гидрирования: (а) ацетилена на Pd-Mn катализаторе и (б) бензола на Ni-Cr катализаторе ($\delta = 5$),

$$F(x) = 10^2 \ln \left[\frac{1-3X_B/\delta}{1-X_B} \right] / (\delta - 3)$$

Найдены значения константы скорости k_2 : 0,285, 0,739 и 1,40 c^{-1} при 30, 40 и 50 °C и энергия активации гидрирования ацетилена $E = 65$ кДж/моль; для бензола $E_2 + Q_5 - Q_6 = 53$ кДж/моль.

При конверсии C_2H_2 выше 75% этилен также подвергается гидрированию, что приводит к снижению селективности, которое описывается уравнением:

$$\frac{dS}{dX} = \frac{(1-X) - \frac{b^{0.5} k_6}{k_2} [\mu_{Et} + X(2S-1)] \cdot [(C_A^0 (\mu_H - 2X + XS))]^{0.5}}{\frac{k_3}{k_2} X \left[\frac{k_2}{k_3} (1-X) + \mu_H - 2X + XS \right]} - \frac{S}{X} \quad (3)$$

Применимость уравнения (3) для описания зависимости $S = f(X)$ показана на рисунке 2. Из уравнения (3) можно также оценить селективность по этилену при полном удалении ацетилена из смеси, которая для Pd-Mn при 40 и 50 °C равна ~ 62% и ~ 42% и для Pd-Fe при 45 °C ~ 77 %.

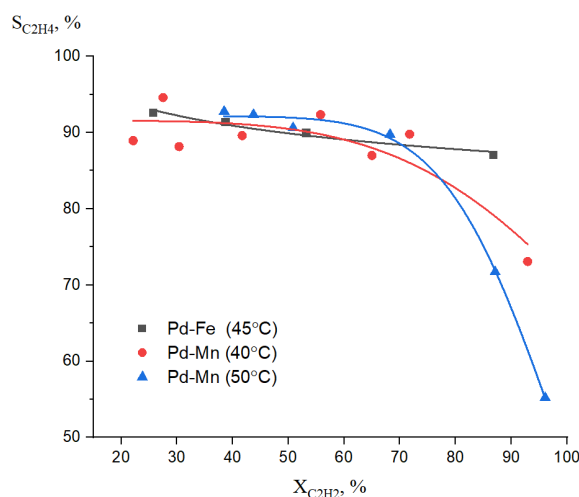


Рис. 2. Зависимость селективности по C₂H₄ от конверсии ацетилена

Продемонстрирована эффективность новых катализаторов при гидрировании ацетилена и ароматических углеводородов.

Литература

- [1] Choudhary T. V., Sivadinarayana C., Datye A.K., Kumar D., Goodman D.W. // Acetylene hydrogenation on Au-based catalysts. *Catalysis Letters*. 2003. Vol. 86. № 1–3. P. 1–8.
- [2] Cao Y., Sui Z., Zhu Y., Zhou X., Chen D. // Selective Hydrogenation of Acetylene over Pd-In/Al₂O₃ Catalyst: Promotional Effect of Indium and Composition-Dependent Performance. *ACS Catalysis*. 2017. Vol. 7. № 11. P. 7835–7846.
- [3] Gulyaeva Y.K., Kaichev V. V., Zaikovskii V.I., Kovalyov E. V., Suknev A.P., Bal'zhinimaev B.S. // Selective hydrogenation of acetylene over novel Pd/fiberglass catalysts. *Catalysis Today*. 2015. Vol. 245. P. 139–146.
- [4] Kuhn M., Lucas M., Claus P. // Long-Time Stability vs Deactivation of Pd-Ag/Al₂O₃ Egg-Shell Catalysts in Selective Hydrogenation of Acetylene. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2015. Vol. 54. № 26. P. 6683–6691.
- [5] Stytsenko V.D., Mel'nikov D.P., Tkachenko O.P., Savel'eva E. V., Semenov A.P., Kustov L.M. Selective // Hydrogenation of Acetylene and Physicochemical Properties of Pd-Fe/Al₂O₃ Bimetallic Catalysts. *Russian Journal Physical Chemistry A*. 2018. Vol. 92. № 5. P. 862–869.
- [6] Melnikov D., Stytsenko V., Saveleva E., Kotelev M., Lyubimenko V., Ivanov E., Glotov A., Vinokurov V. // Selective hydrogenation of acetylene over Pd-Mn/Al₂O₃ catalysts. *Catalysts*. 2020. Vol. 10. № 6.

РОЛЬ АДсорбЕНТОВ В МИКРОКАПСУЛИРОВАННЫХ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДСТВАХ

Сырбу С.А., Наумов А.Г., Митрофанов А.С., Таратанов Н.А.

ФГБОУ ВО «Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, Россия, г. Иваново. E-mail: syrbut@yandex.ru.

С появлением новых труднообрабатываемых материалов появилась необходимость в увеличении стойкости быстрорежущего инструмента и повышения качества обработанной поверхности. Основными способами увеличения стойкости быстрорежущего инструмента являются упрочнение его с помощью химико-термической обработки, а также применение различных смазочно-охлаждающих технологических средств (СОТС). При правильном выборе состава и концентрации компонентов, входящих в состав СОТС, можно увеличить стойкость режущего инструмента от 2 до 6 раз. Физические и химические процессы, протекающие в зоне контакта при резании металлов, изучение механизмов действия СОТС показывают, что для их эффективного действия требуются микродозы смазочного материала. Высокую эффективность показал способ подачи СОТС в виде микрокапсул. Кроме того, установлено, что одним из элементов, обладающих, с одной стороны, трибологической активностью, а с другой стороны, полностью отвечающих требованиям экологической безопасности, является кислород [1]. Поэтому создание новых микрокапсулированных СОТС, основным трибологическим компонентом которых является кислород и соединения на его основе, остается по сей день актуальной задачей.

Для получения микрокапсул использовался метод простой коацервации. Для создания оболочек СОТС использовался фотожелатин марки «А». Для насыщения микрокапсул кислородом и соединениями на его основе на первой и второй стадии процесса микрокапсулирования исходный раствор подвергался действию озонированного кислорода. Концентрация озона составляла 2%. Для сохранения продуктов распада озона в состав микрокапсул на первой стадии вводился порошок активированного угля марки БАУ-А, являющегося сильным адсорбентом, в количестве 50 % от веса желатина. Магнитная чувствительность придавалась микрокапсулам путем введения магнетита в их оболочку.

Как указывалось ранее, исходные ингредиенты микрокапсул, а именно вода и желатин, подвергались действию озонированного кислорода. Результатом взаимодействия озона с водой являлось образование пероксида водорода. Для определения количества образовавшегося пероксида водорода в воде в результате озонирования был использован титриметрический

метод перманганатометрии. Результаты экспериментов показали, что увеличение концентрации пероксида водорода от 6.8 мг/мл до 18.4 мг/мл наблюдалось при увеличении времени озонирования от 10 минут до 2 часов. Дальнейшее увеличение времени озонирования не приводило к увеличению концентрации пероксида водорода ввиду его диспропорционирования. Наличие пероксида водорода в полученных микрокапсулах было подтверждено методом ИК-спектроскопии.

Исследования влияния озонированных микрокапсул в составе СОТС на работоспособность быстрорежущего инструмента проводились на операции точения. При точении в качестве обрабатываемых материалов использовались нержавеющая сталь 12Х18Н10Т, хромистая сталь 40Х, а в качестве материала режущего инструмента – сталь Р6М5. Точение проводилось с использованием масляных и водорастворимых смазочно-охлаждающих жидкостей (МР-4 и Аквол-6 соответственно), принятых за эталонные вещества, всухую, с использованием дистиллированной воды, а также с использованием нескольких видов водных эмульсий микрокапсул в различных концентрациях, а именно капсул с желатиновыми оболочками без ядра, микрокапсул с желатиновыми оболочками с магнетитом, микрокапсул с желатиновыми оболочками и озонированной водой в ядре, микрокапсул с желатиновыми оболочками, обработанными озоном, микрокапсул с желатиновыми оболочками с магнетитом, обработанными озоном и микрокапсул с желатиновыми оболочками с магнетитом и озонированной водой в ядре.

Наилучшая стойкость при точении обоих материалов наблюдалась в случаях применения 4%-ной водной эмульсии микрокапсул с желатиновыми оболочками с магнетитом и озонированной водой в ядре. При их использовании снижение процесса изнашивания резцов из быстрорежущей стали Р6М5 было меньше в 1.6 раза для 12Х18Н10Т и в 1.8 раза для 40Х по сравнению с 15%-ной водной эмульсией Аквола-6; в 1.4 раза при точении 12Х18Н10Т и 1.2 раза при точении 40Х по сравнению с МР4 [2].

Таким образом, в результате проведенных исследований была установлена перспективность применения адсорбирующих агентов в микрокапсулированных СОТС.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант РФФ № 23-29-00288.

Литература

- [1] Латышев В.Н., Наумов А.Г. // Трение и износ. 2001. Т. 22 (3). С. 342–348.
- [2] Наумов А.Г., Сырбу С.А., Таратанов Н.А. // Химическая физика. 2023. В печати.

ПОДБОР КАТАЛИЗАТОРА ГИДРИРОВАНИЯ CO₂ В МЕТАНОЛ МЕТОДОМ ТЕРМОАНАЛИЗА

Тагиева Ш.Ф., Алиева Н.М., Исмаилов Э.Г., Керимова-Джафарова У.Н.

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева Азербайджан,
г. Баку. E-mail: tshaxla@mail.ru.*

В последние годы усиленно ведется поиск нетрадиционных сырьевых источников для получения углеводородов. Важное значение приобретает проблема превращения CO₂ в ценные химические продукты, поскольку этот процесс может быть использован для утилизации CO₂. Одним из направлений использования CO₂ может явиться превращение его в метанол – как ценное сырье для органического синтеза. Вовлечение стабильной молекулы диоксида углерода в химические процессы сдерживается отсутствием эффективных катализаторов, позволяющих с высокими выходами и селективностью осуществлять превращение CO₂ в углеводороды, спирты и другие ценные продукты [1].

Методы термоанализа [2] (ТГ/ДТГ/ДТА) являются одним из информативных методов исследования гетерогенных катализаторов. В режиме термoprogramмированной десорбции адсорбированного основания можно применить этот метод для подбора эффективных катализаторов. В качестве основания адсорбировали на поверхность катализаторов метанол.

В представленной работе приводятся результаты исследования каталитическим и термодесорбционными методами Co,Pd – нанесенных на алюмосиликаты типа Siral -1,10,40 катализаторов гидрирования диоксида углерода в метанол [3].

Каталитические испытания образцов в гидрировании CO₂ проводились в проточном реакторе при атмосферном давлении в диапазоне температур 473-773К с хроматографическим анализом газофазных продуктов реакции в режиме он-лайн на хроматографе Perkin Elmer Instruments Auto System XL Qaz Chromatoqraf. Термодесорбционные исследования проводили с использованием термоанализатора “STA-449 F3”, NETZSCH в токе газообразного азота при скорости подъема температуры 10°С/мин.

Результаты хроматографического анализа показали, что основными продуктами смеси CO₂/H₂ = 1:3 на катализаторах Co,Pd/Siral – 1,10,40 являются метан, монооксид углерода, метанол и вода. Наибольшей активностью в гидрировании CO₂ в метанол является катализатор Co,Pd/Siral – 10.

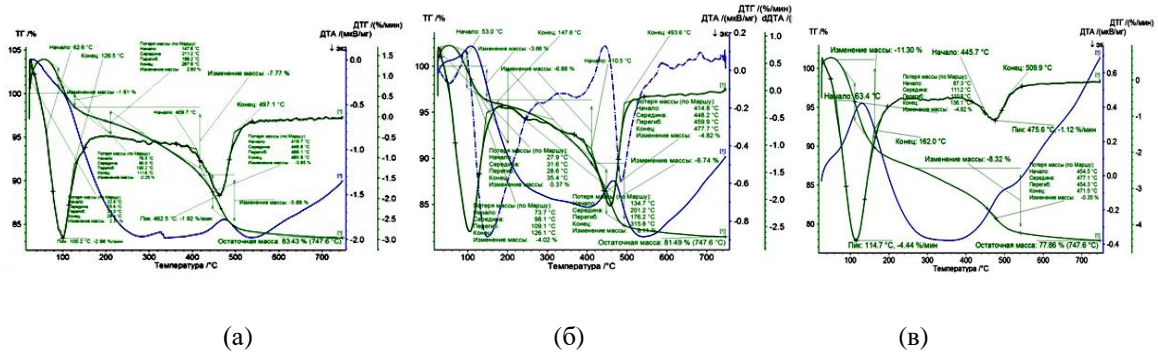


Рис. 1 (а,б,в). Термограмма катализаторов
 а) Co,Pd/S-1, б) Co,Pd/S-10 и в) Co,Pd/S-40 с адсорбированным метанолом

Полученные термодесорбционные спектры характеризуются несколькими температурными максимумами, которые отвечают различным промежуточным формам взаимодействия метанола с энергетически неоднородной поверхностью катализатора. По термической устойчивости и по составу продуктов десорбции эти формы условно можно разделить на «слабые», «средние» и «прочные». «Слабые» формы состоят из продуктов физически адсорбированного метанола и воды, «средние» – продуктов хемосорбированного метанола, это в основном H_2 , CH_4 , CO и кислородосодержащими фрагментами. «Прочные» же формы – продукты глубокого окисления. По данным каталитической активности, температура интенсивного образования метанола попадает в интервал температуры ~ 473 – 773 К. Это интервал образования «средних» термодесорбционных форм. Сопоставление данных каталитической активности с результатами термодесорбционных исследований показало наличие в большинстве случаев вполне удовлетворительной корреляции между концентрацией на поверхности катализаторов «средних» термодесорбционных форм и образованием продуктов разложения (образования) метанола. И чем выше способность контакта образовать «средние» формы, тем он активнее в реакции гидрирования CO_2 в метанол. То есть, данный метод можно применить для экспрессного подбора активного катализатора гидрирования CO_2 в метанол.

Литература

- [1] Gielen D., Boshell F., Saygin D. // *Energy Strategy Rev.* – 2019, – v. 24, – p. 38–50.
- [2] Сидорова О.И., Галанов С.И. // *Кислотно-основной катализ*: – 2017, – 61 с.
- [3] Тагиева Ш.Ф., Исмаилов Э.Г. и др. // *Ж.Бутлеровские сообщения*, – 2022, – т. 69, – № 1, – с.73–79.

ПРОГРАММНАЯ СРЕДА ДЛЯ СУПЕРКОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Тарасов Н.И., Поляков С.В., Подрыга В.О.

Федеральное государственное учреждение «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша Российской академии наук», Россия, г. Москва.

E-mail: polyakov@imamod.ru, pvictoria@list.ru, nikita_tarasov@imamod.ru.

Текущие тенденции развития и уточнения математических моделей комплексных процессов, проходящих в химических реакторах и устройствах катализа, заключаются в синтезе различных методик. Они основываются на применении многомасштабных подходов, конструируемых из макромоделей механики сплошных сред (МСС), для моделирования эволюции параметров среды в исследуемом устройстве, и микроподходов различного типа, например, методов частиц или кинетических моделей, предназначенных для получения коэффициентов МСС и уравнений состояния (УРС) в широком диапазоне параметров. Более того, некоторые методы построения УРС основаны на эмпирических подходах требующих предварительной обработки экспериментальных данных и их корректного хранения. Разработка подобных комплексных моделей приводит к формированию большого количества приложений, решающих конкретные подзадачи, как части более общего подхода, а также к необходимости их эффективной интеграции в общей программной среде.

В дополнение к сказанному отметим, что, вычислительная сложность задач химической технологии требует использования суперкомпьютерных ресурсов, организованных на принципе коллективного удаленного (по протоколу SSH) пользования, основанного на применении систем типа Unix, оснащенных той или иной системой прохождения пользовательских заданий и предполагающей использование приложений в пакетном режиме. В качестве примера такого решения могут служить парк суперкомпьютеров ЦКП ИПМ им. М.В. Келдыша РАН [1] и дополнительные сервисы доступа к ним. Создание последних существенно усложняет создание самой предметно ориентированной программной среды и обязывает разработчиков предусмотреть сервис обучения конечных пользователей в области эффективной эксплуатации созданного коллективного аппаратно-программного ресурса.

В настоящее время в целях преодоления представленных выше сложностей активно разрабатываются подходы, основанные на применении веб-лабораторий (цифровых платформ) [2, 3]. Веб-лаборатории представляют из себя клиент-серверные приложения обеспечивающие: многопользовательское математическое моделирование физических процессов, в том

числе на суперкомпьютерных ресурсах; долгосрочное хранение, каталогизацию и анализ результатов вычислений; доступный и дружелюбный графический пользовательский интерфейс, тесно связанный с рассматриваемой предметной областью. Примерами подобных цифровых платформ могут служить Sim4Design [4], предназначенная для проведения полного цикла вычислительного эксперимента в рамках физики прочности, или Nucleonica [5], посвященная ядерной науке. Существуют и универсальные решения, допускающие динамическую интеграцию разнородных приложений, такие как Everest [6], решающие проблему запуска пользовательских задач и обработку результатов на удаленных вычислительных ресурсах.

Основной целью данной работы является объединение указанных выше подходов. Имеется ввиду решение, позволяющее, с одной стороны, активно модифицировать отдельные приложения, выбирать состав вычислительных ресурсов, управлять пользовательскими заданиями, а с другой – имеющее интерактивный графический пользовательский интерфейс, позволяющий конфигурировать параметры вычислительного эксперимента в наглядной для моделирования химических процессов форме и имеющий встроенные возможности анализа и хранения результатов расчета с формированием «базы знаний».

Общий принцип построения разработанной программной среды (веб-лаборатории) представлен на рис. 1.

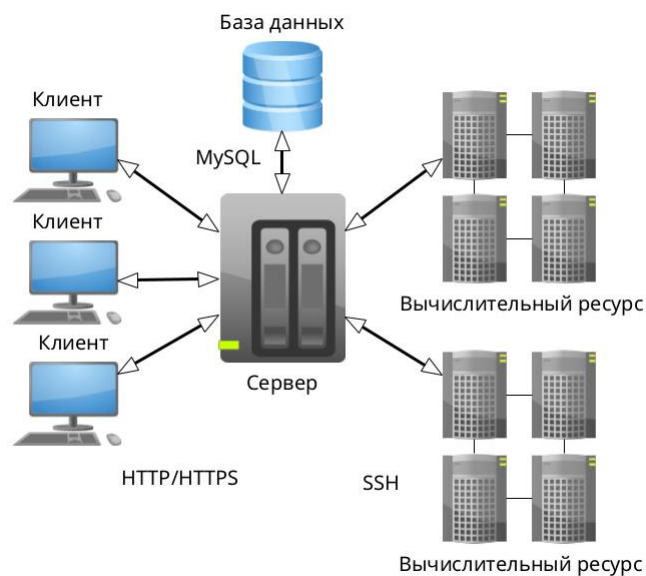


Рис. 1 Схема программной среды

Предлагаемая веб-лаборатория предполагает наличие сервера, пользовательское подключение (посредством веб-браузера или клиента платформы) к которому осуществляется по HTTP/HTTPS протоколу с последующим взаимодействием в рамках графического интерфейса. Для хранения приложений, информации о доступных вычислительных ресурсах, аккаун-

тах пользователей и вычислительных экспериментах используется MySQL-сервер. Управление и слежение за прохождением пользовательских задач реализуется посредством взаимодействия сервера с удаленными суперкомпьютерами по SSH протоколу посредством вызова специальных методов, соответствующих предустановленной системе прохождения пользовательских задач.

Прототип описанной веб-лаборатории основан на следующем технологическом стеке. В качестве основного языка разработки используется TypeScript [7], дополняющий возможности JavaScript типизацией, существенно ускоряющей процесс тестирования и разработки. Серверная часть основана на Node.js [8], обеспечивающей возможности взаимодействия с операционной системой, включающие доступ к файловой системе и процессам. Объектно-реляционное отображение обеспечивается посредством использования библиотеки TypeORM [9]. Реализация клиентской части основана на применении реактивной парадигмы с использованием Vue.js [10], обеспечивающей интерактивность графического интерфейса. В качестве библиотеки стандартных графических элементов используется библиотека Quasar [11].

В работе также рассмотрены проблемы использования комплексных многомасштабных моделей и методов для решения прикладных проблем в нефтехимической отрасли посредством веб-лабораторий. Предложен общий подход построения и технологический стек цифровой платформы суперкомпьютерного моделирования химических процессов.

Литература

- [1] Центр коллективного пользования ИПМ им. М.В. Келдыша РАН [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://ckp.kiam.ru/?home>.
- [2] Puzyrkov, D.V., Podryga, V.O., Polyakov, S.V.: Cloud service for HPC management: ideas and appliance. Lobachevskii J. Math. 39(9), 1251–1261 (2018). doi: 10.1134/S1995080218090172.
- [3] Dubenskaya, J., Kryukov, A., Demichev, A.: Some approaches to organizing of remote access to supercomputer resources. CEUR Workshop Proc. 1482, 712–719 (2015).
- [4] Sim Streamlined For Design: structural simulation and analysis in the cloud [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.sim4design.com/index.html>.
- [5] Nucleonica [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.nucleonica.com/>.
- [6] Sukhoroslov O., Volkov S., Afanasiev A.: A web-based platform for publication and distributed execution of computing applications. In: 14th International Symposium on Parallel and Distributed Computing (ISPDC), vol. 14, pp. 175-184, IEEE (2015).
- [7] JavaScript With Syntax For Types [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.typescriptlang.org/>.
- [8] Node.js [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://nodejs.org/en>.
- [9] TypeORM – Amazing ORM for TypeScript and JavaScript [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://typeorm.io/>.
- [10] Vue.js – The Progressive JavaScript Framework | Vue.js [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://vuejs.org/>.
- [11] Quasar Framework [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://quasar.dev/>.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ФОСФИДОВ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ, НАНЕСЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТЬ МЕЗОПОРИСТОГО (SiO₂)N

Тарасюк И.А., Вашурин А.С.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия,
г. Иваново. E-mail: TarasyukIA@inbox.ru.*

В настоящее время применяется большое количество разнообразных каталитических реакций, для получения широкого спектра соединений, так же как и простых веществ, как например кислород и водород, в ходе процесса каталитического разложения воды. В качестве катализаторов для таких процессов часто используются драгоценные металлы, но их применение ограничено высокой стоимостью, в качестве альтернативы, перспективны фосфиды ряда *d*-металлов, поскольку их электронное строение очень схоже со строением металлов платинового ряда.

В данной работе был получен ряд фосфидов железа, кобальта и никеля на поверхности высокопористого кремнезема, синтезированного методом золь-гель, без применения шаблонов и других структурообразующих элементов. Удельная площадь поверхности полученного кремнезема составляет 811 м²/г, он проявляет высокую термическую и химическую стабильность и отлично подходит в качестве носителя для катализаторов, в широком диапазоне эксплуатационных условий. Фосфиды металлов были получены в два этапа и двумя различными методами – методом пропитки из раствора и методом избытка влагоемкости.

На первой стадии носитель пропитывали водорастворимыми нитратами соответствующих элементов, после чего прокаливали в печи при 500 °С, для их термического разложения, в токе воздуха, до соответствующих оксидов. На второй стадии, так же двумя методами, наносили на поверхность фосфат аммония, после чего прокаливали в печи, также при 500 °С, для образования на поверхности фосфатов металлов, с их дальнейшим восстановлением в токе водорода, при 300 °С.

В результате удельная площадь поверхности полученных образцов уменьшилась почти в 2 раза, это связано в первую очередь с тем, что часть поверхности носителя заняли фосфиды металлов. Элементный анализ, методом ICP-OES, показал, что для всех образцов, массовый процент закрепившихся фосфидов составил 4.5–4.8 %, что говорит, об отличной степени закрепления, поскольку изначальная загрузка фосфидами была рассчитана на 5 %. Также методом порошковой рентгеновской дифрактометрии была установлена кристаллическая структура закрепленных фосфидов, например для никеля и кобальта установлена тетраэдрическая структура.

МЕЗОПОРИСТЫЙ СИЛИКАГЕЛЬ, ДОПИРОВАННЫЙ ТЕРБИЕМ И МОДИФИЦИРОВАННЫЙ СЕРЕБРОМ, КАК СЕЛЕКТИВНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ГИДРИРОВАНИЯ СМЕСЕЙ ГЕКСИН-1/ГЕКСЕН-1 И ГЕПТИН-1/ГЕПТЕН-1

Токранов А.А., Токранова Е.О., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Россия, г. Самара. E-mail: fileona@mail.ru.

Важной реакцией нефтехимической промышленности является гидрирование диеновых и ацетиленовых углеводородов, которые считаются каталитическими ядами [1–3], а также подвергаются быстрому окислению и смолообразованию, что приводит к снижению качества исходного сырья, снижению активности катализатора, сокращая продолжительность цикла, блокируя входы в поры катализатора или увеличивая отложение углерода [4].

Перспективными подложками для катализаторов гидрирования являются мезопористые силикагели, модифицированные различными металлами [5–6]. Наличие редкоземельного металла в матрице приводит к увеличению диспергированности переходного металла на поверхности катализатора [7], повышает его эффективность и селективность в реакциях окисления [8] и гидрирования [9].

Катализаторы, содержащие серебро показывают высокую селективность в гидрировании тройных связей [10–12].

Целью работы являлся синтез катализаторов на основе мезопористого силикагеля, допированного тербием и модифицированного серебром, и изучение его селективности в реакции гидрирования смесей гексин-1/гексен-1 и гептин-1/гептен-1.

Темплатным методом получен мезопористый силикагель допированный тербием и модифицированный серебром (Tb-Ag/МС). Физико-химические характеристики полученного катализатора изучены методами сканирующей электронной микроскопии, адсорбции-десорбции азота, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, ИК-спектрометрии. Для изучения селективности полученного катализатора в реакции гидрирования были сделаны смеси гексин-1/гексен-1 и гептин-1/гептен-1 с 30 % -ным содержанием алкина. Реакцию проводили в течение 2, 10 и 20 минут при температурах 130–150 °С.

С увеличением температуры конверсия гексина-1 и селективность по гексену-1 возрастают (рис. 1). Оптимальным временем для проведения

процесса гидрирования 30 %-ной смеси гексин-1/гексен-1 выбрали 20 мин, температуру 150 °С. Аналогичная картина наблюдается и при гидрировании смеси гептин-1/гептен-1 (рис. 2).

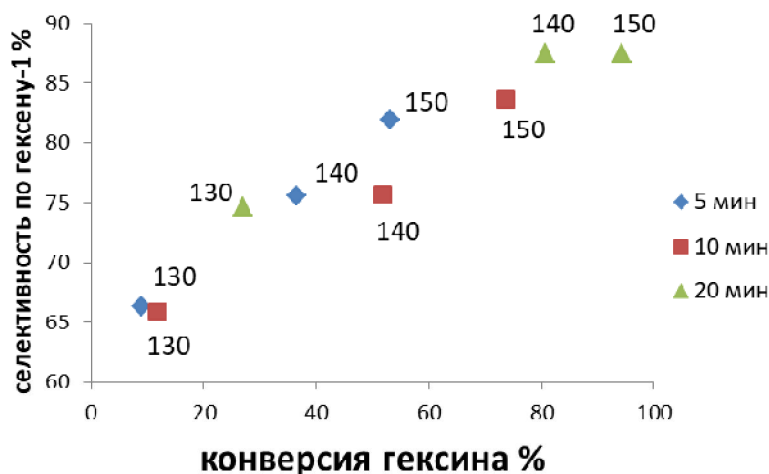


Рис. 1. Значение селективности по гексену-1 и конверсии гексина-1 при различных температурах на Tb-Ag/МС (3 атм, 5, 10, 15 минут от начала реакции)

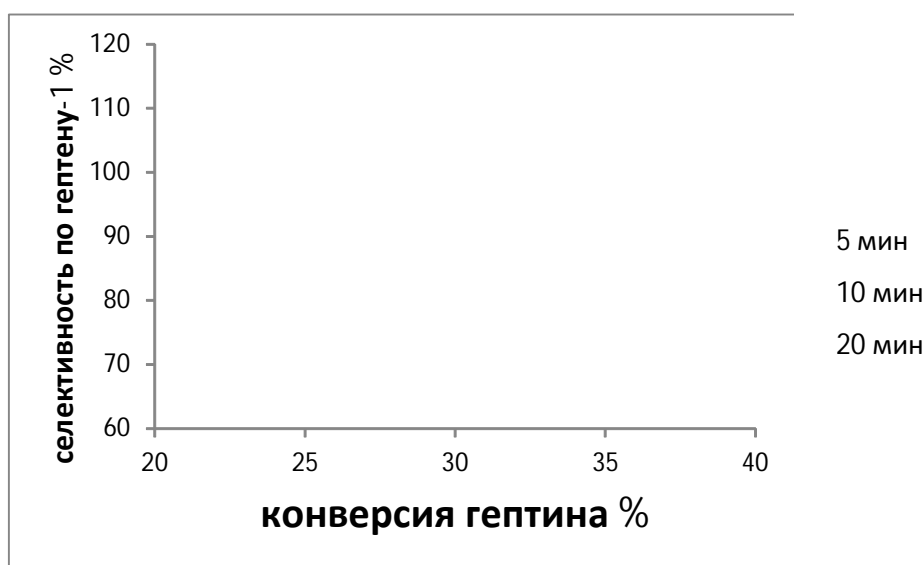


Рис. 2. Значение селективности по гептену-1 и конверсии гептина-1 при различных температурах на Tb-Ag/МС (3 атм, 5, 10, 15 минут от начала реакции)

Из рис.2 также видно, что при температуре 140 °С через 5 и 20 минут от начала реакции селективность по гептену-1 незначительно снижается, а при повышении температуры до 150 °С селективность возрастает. При времени гидрирования 10 минут с повышением температуры и конверсия, и селективность возрастают. Оптимальным временем для проведения процесса гидрирования 30 %-ной смеси гептин-1/гептен-1 является 20 мин, температура 150 °С.

При температуре 150 °С через 20 минут от начала реакции конверсия гексина-1 составляет 94 %, селективность по гексену-1 – 88 %, конверсия гептина-1 – 99 %, селективность – 96 %. Таким образом, можно сделать вывод, что мезопористый силикагель, допированный тербием и модифицированный серебром может использоваться как эффективный и селективный катализатор гидрирования смесей гексин-1/гексен-1 и гептин-1/гептен-1.

Литература

- [1] Delannoy, L., Thrimurthulu, G., Reddy, P. S., Méthivier, C., Nelayah, J., Reddy, B. M., Louis, C. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014. 16(48). P. 26514–26527.
- [2] Tada, M., Sasaki, T., Iwasawa, Y. // *Journal of Catalysis*. 2002. 211(2), P. 496–510.
- [3] Da Silva, F. P., Fiorio, J. L., Gonçalves, R. V., Teixeira-Neto, E., Rossi, L. M. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*/ 2018. 57(48). P. 16209–16216.
- [4] D'Agostino, C., Ryabenkova, Y., Miedziak, P. J., Taylor, S. H., Hutchings, G. J., Gladden, L. F., Mantle, M. D. // *Catalysis Science & Technology*/ 2014. 4(5), P. 1313–1322.
- [5] Fapojuwo, D. P., Akinawo, C. A., Oseghale, C. O., Meijboom, R. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2022. 655, P. 130231.
- [6] Yin, D., Ji, R., Yu, S., Li, L., Liu, S., Jiang, L., Liu, Y. // *Molecular Catalysis*. 2022. 530, P. 112526.
- [7] Uttamaprakrom, W., Reubroycharoen, P., Charoensiritanasin, P., Tatiyapantarak, J., Srifa, A., Koo-Amornpattana, W., Ratchahat, S. // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021. 9(5). P. 106150.
- [8] Wei, N., Zheng, X., Li, Q., Gong, C., Ou, H., Li, Z. // *Journal of colloid and interface science*. 2020. 565, P. 337–344.
- [9] Grzelak, K., Trejda, M., & Gurgul, J. // *Materials*. 2022. 15(14), P. 4877.
- [10] Khan, N. A.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H. J. // *Catal. Lett.* 2006. 108. P. 159–164
- [11] Choi, Y., Kim, H. I., Moon, G. H., Jo, S., Choi, W. // *Acs Catalysis*. 2016. 6(2). P. 821–828.
- [12] Tokranov, A. A., Tokranova, E. O., Shagifulin, R. V., Pavlova, L. V., Mukhanova, I. M., Platonov, I. A., Bulanova, A. V. // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2023. 136. P. 217–231.

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АЛЮМООКСИДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ТЕРМОАКТИВИРОВАННОГО ГИББСИТА ОТ УСЛОВИЙ ПЕПТИЗАЦИИ

**Трафимов А.В.¹, Вишневская А.Л.², Тагандурдыева Н.А.²,
Гизетдинова А.Ф.³, Баянов В.А.², Пимерзин А.А.²**

¹ПАО «Газпром-нефть», Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Почтамтская улица, д. 3–5. E-mail: Trafimov.AV@gazprom-neft.ru.

²ООО «Газпромнефть – Промышленные Инновации», Россия, г. Санкт-Петербург, МО Коломяги, в Каменку дор, д. 74А.

E-mail: Vishnevskaya.AL@gazprom-neft.ru, Tagandurdyeva.NA@gazprom-neft.ru,
Bayanov.VV@gazprom-neft.ru, Pimerzin.AA@gazprom-neft.ru.

³ООО «Газпромнефть – Каталитические системы», Россия, г. Омск, ул. Губкина, д. 1. E-mail: Gizetdinova.AF@omsk.gazprom-neft.ru.

В последнее время отмечается рост интереса к псевдобемиту, получаемому регидратацией термоактивированного гидроксида алюминия (ТАГА) как к дешевому отечественному сырью для производства носителей катализаторов нефтепереработки. Применение подобного сырья ставит определенные вызовы перед исследователями, поскольку коммерческие продукты ТАГА, представленные на внутреннем рынке существенно различаются по своим ключевым характеристикам, от которых зависят свойства получаемого регидратацией псевдобемита: формуемость, пористость, удельная поверхность, морфология и т.д.

Высокие требования к чистоте, в том числе фазовой, к структурным и текстурно-механическим характеристикам носителей гидропроцессов обуславливают применение жидкофазного процесса регидратации в гидротермальных условиях с применением промежуточных операций отмывки получаемого гидроксида алюминия псевдобемитной структуры от примесей натрия и железа.

Варьирование параметров гидротермальной обработки позволяет управлять текстурными характеристиками псевдобемитов, такими как величина удельной поверхности и объем пор (рис. 1), и получать сырье, пригодное для различных типов носителей.

Во многом активность, термическая стабильность и срок службы готового катализатора зависят от характеристик применяемого носителя, поскольку именно текстура его поверхности и пористость определяют дисперсность распределения активного компонента и доступность его для углеводородных молекул. Современные высокоактивные катализаторы нефтепереработки характеризуются специфической структурой матрицы с высокой удельной поверхностью и объемом пор, содержащей помимо узких

пор значительное количество транспортных мезопор диаметром 9–12 нм, необходимых для облегчения диффузии крупных молекул к активным центрам.

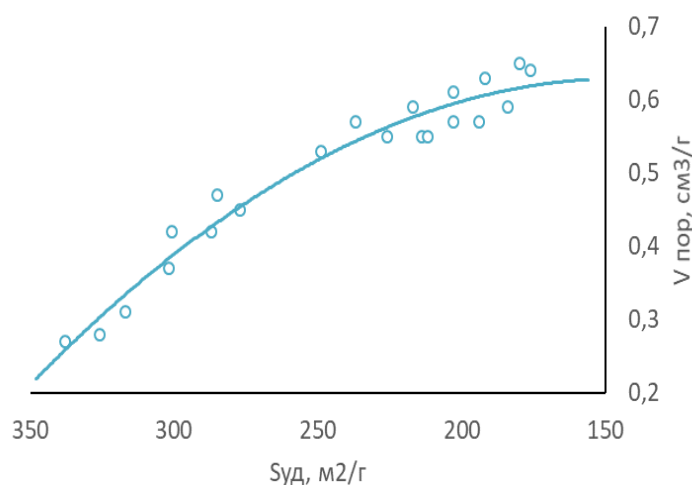


Рис. 1. Корреляция величины удельной поверхности и суммарного объема пор псевдобемитов на основе ТАГА

В настоящей работе была проведена формовка носителей из широкопористого псевдобемита с применением различных пептизаторов из ряда минеральных и органических кислот, аммиака, а также их комбинаций. В табл.1 приведены параметры некоторых экструдированных алюмооксидных носителей на основе ТАГА с различными пептизаторами.

Таблица 1. Текстурные характеристики носителей, полученных на основе ТАГА

Показатель	Исх. псевдобемит	Образец						
		1	2	3	4	5	6	7
Тип пептизатора	–	HNO ₃		CH ₃ COOH		H ₃ PO ₄	NH ₄ OH	
Модуль, моль/моль Al ₂ O ₃	0	0,01	0,03	0,01	0,06	0,03	0,07	0,09
Объёмная механическая прочность, МПа	–	0,87	0,98	0,84	0,99	0,85	0,62	0,54
S _{уд} , м ² /г	252	219	238	222	236	277	224	197
V _{пор} , см ³ /г	0,58	0,52	0,48	0,54	0,50	0,56	0,67	0,75
D _{ср} , нм	9,3	9,0	8,1	9,5	8,7	7,7	11,7	15,2
Влагоемкость, см ³ /г	–	0,56	0,52	0,59	0,54	0,56	0,73	0,79

Применение кислот на стадии гидротермальной гидратации ТАГА приводит к частичной пептизации бемита, что сказывается на последующей кислотной формовке носителей: это выражается в падении объема пор от-

носителем исходного сырья и невысоких показателях влагоемкости, однако, при этом сохраняется удельное содержание транспортных мезопор целевого диаметра. При использовании пептизаторов, образующих большое количество газов при прокалке (например, аммиак и аммонийные соли), позволяет существенно увеличить объем пор и влагоемкость готового носителя, но при этом снижает его прочность, увеличивает средний диаметр пор и, как правило, приводит к бимодальному их распределению с образованием тонких 4–6 нм и крупных транспортных пор 15–20 нм. Ортофосфорная кислота и ее соли приводят к росту величины удельной поверхности носителя и понижают кислотность его поверхности, что может быть актуальным для некоторых процессов нефтепереработки, но практически не влияют на остальные текстурные параметры. Аналогичное влияние на текстуру носителя оказывает применение модификатора – борной кислоты.

Таким образом, применение слабых пептизаторов типа ортофосфорной кислоты или ее солей, а также борной кислоты в качестве пептизатора для бемитов на основе ТАГА с широким объемом пор и невысокой удельной поверхностью позволяет получать носители с более развитой поверхностью с сохранением среднего диаметра пор. Для регидратированных псевдобемитов с невысоким объемом пор и развитой удельной поверхностью оптимальным является применение комбинаций пептизаторов, например, аммиака и аммонийных солей, для синтеза носителей с высокой влагоемкостью, объемом пор и увеличенной прочностью гранул.

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ИЗОБУТИЛЕНА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ В ПРИСУТСТВИИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТОВ

Тухватшин В.С., Талипов Р.Ф.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий», Россия, г. Уфа.

E-mail: vadimtukhvatshin@yandex.ru.

Основной промышленный метод синтеза изопрена основан на термокаталитическом разложении 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД), синтезируемого по реакции Принса из изобутилена и формальдегида [1]. Значительным недостатком описанного способа синтеза изопрена является низкая селективность по ДМД, обусловленная образованием побочных продуктов (гидрированных пиранов, 1,3-диолов и т.д.).

Ранее с использованием принципов transition state shape selectivity [2], была теоретически обоснована возможность увеличения селективности образования 1,3-диоксанов в присутствии пористых материалов [3].

Целью данного исследования являлось экспериментальное установление возможности использования принципа shape selectivity (на примере катализа синтетическими цеолитами) для повышения селективности реакции Принса с изобутиленом с применением метода формальной кинетики.

Реакцию проводили в присутствии 5 % масс. фосфорной кислоты и 5 % масс. синтетических цеолитов при 75 °С в избытке изобутилена.

Таблица. Зависимости эффективных констант скоростей расходования формальдегида и накопления ДМД от диаметра пор синтетических цеолитов (5 % масс., 75 °С)

	d, Å	Величина эффективной константы скорости реакции расходования CH_2O , $k \times 10^5 \cdot \text{c}^{-1}$	Величина эффективной константы скорости реакции накопления ДМД, $k \times 10^5 \cdot \text{c}^{-1}$
КА	3	0.51±0.02	1.71±0.09
NaA	4	1.42±0.07	6.05±0.32
CaA	5	1.01±0.07	6.17±0.41
CaX	8	0.55±0.03	4.34±0.22
NaX	9	0.81±0.06	4.65±0.24

Из представленных данных следует (таблица), что наибольшая скорость расходования формальдегида и накопления ДМД наблюдается в случае использования синтетических цеолитов NaA и CaA.

Установленный нами факт высокой активности синтетических цеолитов NaA (диаметр пор 4 Å) и CaA (диаметр пор 5 Å) может быть объяснен близостью величин диаметров пор указанных цеолитов и переходного состояния ДМД, что согласуется с принципом shape selectivity.

Литература

- [1] Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. М.: Наука, 2002, 696 с.
- [2] Smit В., Maesen L.M. // Nature. 2008. V. 451. № 7. p. 671.
- [3] Вакулин И.В., Пасько П.А., Талипов Р.Ф., Талипова Г.Р., Купова О.Ю. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 3. С. 340.

ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАЗМЕННО-КАТАЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ ДЕСТРУКЦИИ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Тюканова К.А., Родионов В.П., Шарова Ю.С., Извекова Т.В., Гущин А.А.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, г. Иваново. E-mail: tyka-ksenia@mail.ru.

На сегодняшний день загрязнение атмосферы является актуальной проблемой. К приоритетным загрязняющим веществам относятся хлорированные летучие органические соединения (ХОС), которые обладают высокой летучестью, токсичностью, устойчивостью к химическому и биологическому разложению и, как следствие, способностью к аккумуляции в окружающей среде. Поэтому очистка выбросов, содержащих ХОС, является достаточно сложной и весьма затратной задачей.

Выбор метода очистки производится на основе различных параметров, к которым относят начальную концентрацию загрязняющих соединений, скорость газового потока, подаваемого на очистку, температуру газовой смеси, а также необходимую эффективность очистки. Наиболее перспективными методами для очистки газовых выбросов являются методы химии высоких энергий, включающие в себя плазмохимические методы [1, 2]. Одним из возможных путей повышения эффективности процессов деструкции ХОС, является комбинирование плазменных (диэлектрический барьерный разряд (ДБР)) и каталитических систем.

Плазменный катализ – это комбинированный метод, в котором катализатор используется в сочетании с газовым разрядом, что приводит к увеличению эколого-экономических параметров процесса очистки [3, 4]. Преимуществом этого метода заключается в использовании каталитических реакций при температурах, более низких (40–100 °С), чем при термокаталитическом методе, что приводит к увеличению срока службы катализаторов, а также к меньшим энергозатратам (при концентрациях вредных веществ до 0,5 г/м³) [5, 6].

В качестве объекта исследования был выбран 2,4-дихлорфенол (2,4-ДХФ). 2,4-ДХФ представляет собой замещенный фенол, широко используемый при производстве промышленных и сельскохозяйственных продуктов. В качестве катализатора использовался термомодифицированный вермикулит, на поверхность которого был нанесен оксид циркония (содержание ZrO – 5 %).

Эксперименты проводились на экспериментальной установке по очистке газовой смеси, представленной на рисунке 1.

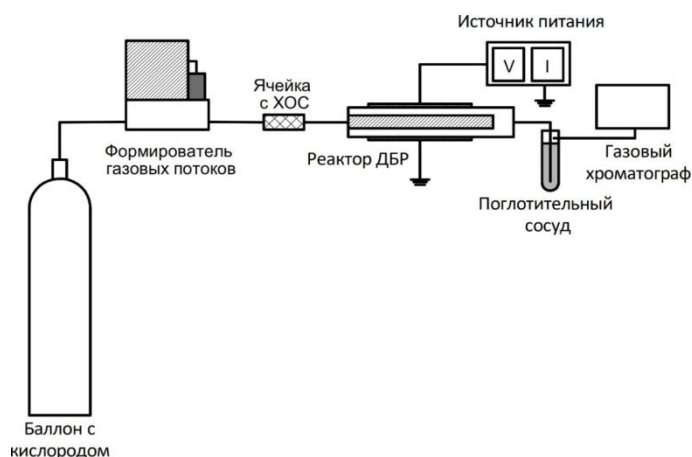


Рис. 1. Общая схема экспериментальной установки

Первоначальным этапом исследований являлась оценка сорбционных процессов на катализаторе (рисунок 2), осуществленных с целью определения условий проведения плазменно-каталитических экспериментов.

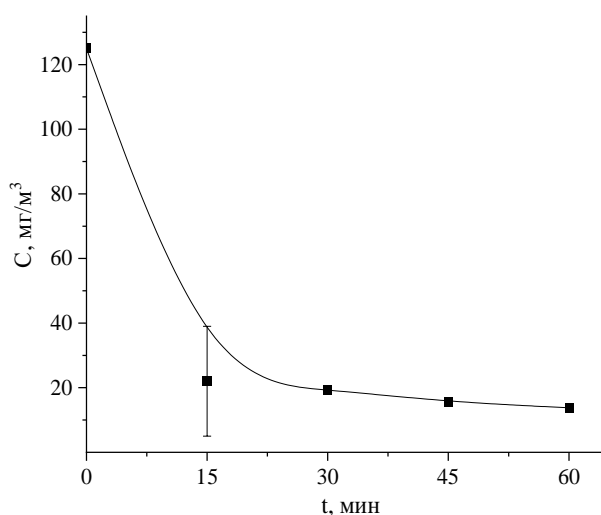


Рис. 2. Адсорбция 2,4-ДХФ на катализаторе

На рисунке 3 приведена зависимость эффективности деструкции 2,4-ДХФ в ДБР от его начальной концентрации в парогазовой смеси как в присутствии катализатора, так и без него.

В исследуемом диапазоне концентраций (от 0,02 до 1,5 г/м³) степень превращения 2,4-ДХФ в ДБР незначительно уменьшается с 95 до 70 %, то есть при изменении концентрации в 5 раз степень разложения снижается только в 1,3 раза. Наличие катализатора в системе приводит к изменению диапазона эффективности деструкции от 80 до 100 %. Было установлено, что присутствие катализатора в системе приводит к увеличению эффективности разложения 2,4-ДХФ не менее, чем на 15 %.

При добавлении в систему очистки катализатора, процесс деструкции идет по двум путям – это адсорбция загрязняющего вещества на поверхности катализатора с последующей деструкцией под воздействием плазмы и

газофазные реакции в зоне генерации плазмы. На выходе из системы очистки мы получаем основные газообразные продукты деструкции, такие как CO_2 и Cl_2 .

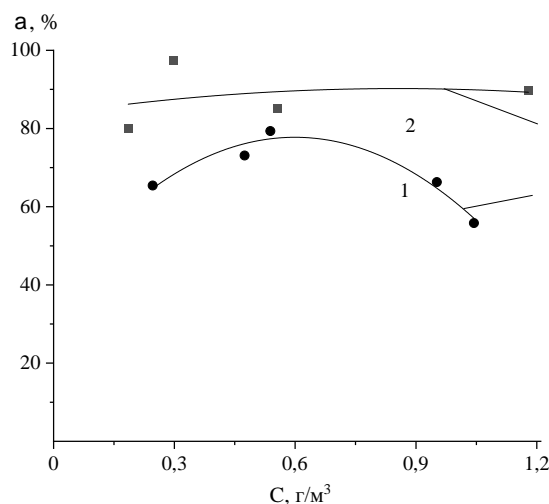


Рис. 3. Изменение эффективности деструкции 2,4-ДХФ в ДБР без катализатора (1) и с катализатором (2) в среде кислорода в зависимости от его начальной концентрации

Таким образом, использование плазменно-каталитических систем приводит к более высоким показателям деструкции 2,4-ДХФ и характеризуется меньшими энергозатратами, что говорит о перспективности применения таких систем очистки.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (тема FZZW-2023-0010).

Литература

- [1] Li S., Dang X., Yu X., Abbas G., Zhang Q., Cao L. The application of dielectric barrier discharge non-thermal plasma in VOCs abatement: A review // *Chemical Engineering Journal*. 2020. Т. 388. С. 124275.
- [2] Gushchin A.A., Grinevich V.I., Izvekova T.V., Kvitkova E.Y., Tyukanova K.A., Rybkin V.V. Decomposition of carbon tetrachloride under the action of a dielectric barrier discharge of atmospheric pressure in an oxygen atmosphere // *Chemosphere*. 2021. Т. 270. С. 129392.
- [3] Bogaerts A., Tu X., Whitehead J. C., Centi G., Lefferts L., Guaitella O., Azzolina-Jury F., Kim H.-H., Murphy A. B., Schneider W. F. The 2020 Plasma catalysis roadmap // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2020. – Т. 53, № 44. – С. 443001.
- [4] Tu X., Christopher Whitehead J., Nozaki T. *Plasma Catalysis*. // Springer, 2019.
- [5] Kim H.-H., Teramoto Y., Ogata A., Takagi H., Nanba T. Plasma catalysis for environmental treatment and energy applications // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2016. – Т. 36, № 1. – С. 45–72.
- [6] Fan J., Wu H., Liu R., Meng L., Sun Y. Review on the treatment of organic wastewater by discharge plasma combined with oxidants and catalysts // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2020. – Т. 28. – С. 2522–2548.

О НЕКОТОРЫХ ИНТЕРЕСНЫХ СВОЙСТВАХ МОЛОДОГО ОЗЕРНОГО ДИАТОМИТА

Убаськина Ю.А.¹, Алехина М.Б.²

¹ФГБУ «Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт"»,
Россия, Москва, baseou@yandex.ru.

²ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева», Россия, Москва, mbalekhina@yandex.ru.

Исследован образец озерного диатомита с точки зрения использования его в качестве вероятного сырья для получения адсорбентов. Образец озерного диатомита любезно предоставлен с. н. с. Института геологии Карельского научного центра РАН Шелеховой Т.С. Образец диатомита из месторождения Кяпели, расположенного в 4 км к ЮЗ от ЮЗ берега Тунгозера, получен из вскрытой скважинами линзы белого озерного диатомита длиной более 6 м и мощностью 5–25 см [1]. Запасы озерного диатомита месторождения Кяпели составляют 600 тыс. м³ (кат. С₁) [1]. Озерный диатомит м. Кяпели, п. Тунгозеро является довольно молодым, его возраст авторы работы [1] датируют голоценом, что отличает его по целому ряду характеристик от палеогеновых диатомитов.

На снимке, сделанном на электронном микроскопе (рис. 1), можно заметить, что образец озерного диатомита практически полностью представлен панцирями диатомей, что подтверждает его химический состав (преимущественное содержание кремнезема в породе, см. табл. 1). По данным Шелеховой Т.С., диатомит м. Кяпели представлен панцирями *Aulacoseira italic var. valida*; *A. distans*; *A. Granulata*.



Рис. 1. Электронное изображение образца озерного диатомита

Таблица 1. Химический состав образца, мас. %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	п.п.п.
94,41±0,11	4,12±0,07	0,36±0,09	0,12±0,04	0,07±0,01	0,92±0,32

Анализ гранулометрического состава исследуемого образца, приведенного в табл. 2, показывает, что для него характерно нормальное распределение размера частиц со средневзвешенным значением размера частиц 14,75 мкм.

Таблица 2. Гранулометрический состав образца

D _n , %				
D ₁₀ , %	D ₂₀ , %	D ₅₀ , %	D ₉₀ , %	D ₉₉ , %
2,36	4,60	10,66	29,12	92,50

По данным химического состава образца и электронной микроскопии можно предположить, что минералогический состав диатомита представлен аморфным кремнеземом. Дифрактограмма образца озерного диатомита представлена на рис. 2.

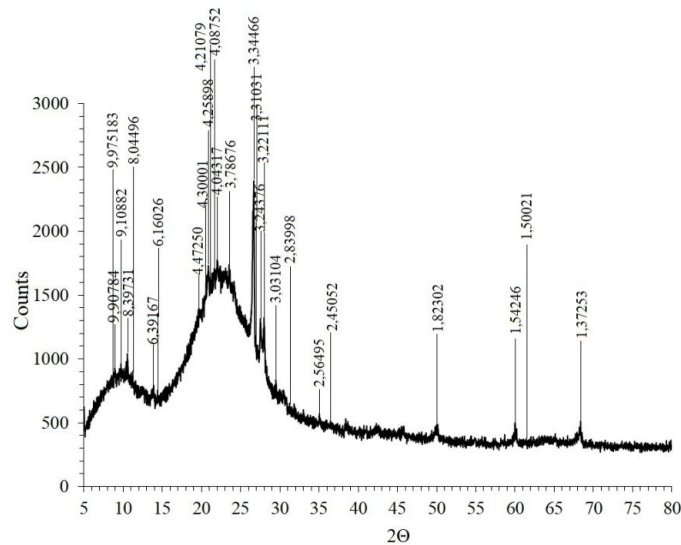


Рис. 2. Дифрактограмма образца озерного диатомита

На дифрактограмме различимы β-кварц (4,25, 3,34, 2,45 Å), гидрослюды (иллит (9,98, 4,47, 2,84, 1,50 Å), полевые шпаты (4,21, 3,31, 3,22, 2,56 Å). Можно отметить, что на дифрактограмме исследуемого образца не наблюдается характерного для древних морских диатомитов гало в диапазоне 2θ 18–25° с условным максимумом 4,10 Å, соответствующего опалу-А [2]. Вместе с тем, есть рефлексы 4,30, 4,10, 2,50 Å, характерные для опала-СТ.

Также можно отметить, что на ИК-спектрах образца озерного диатомита (рис. 3) диффузионные полосы, согласно данным работы [3] относящиеся

ся к аморфному кремнезему: 468 см^{-1} , 804 см^{-1} , 1098 см^{-1} , менее выражены, чем для аморфного кремнезема палеогеновых морских диатомитов, из чего следует, что в образце исследуемого озерного диатомита аморфного кремнезема содержится значительно меньше, чем в морских диатомитах.

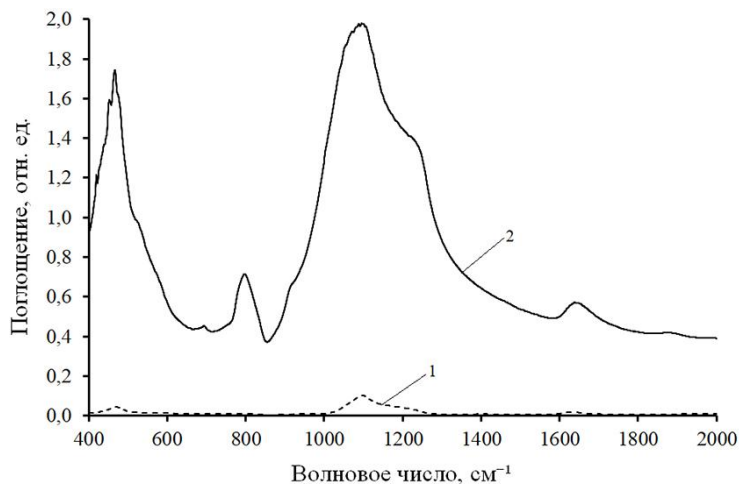


Рис. 3. ИК-спектры образцов озерного (1) и морского (2) диатомита

Изучены текстурные и адсорбционные характеристики образца озерного диатомита методом низкотемпературной адсорбции азота. Обнаружено, что удельная поверхность образца озерного диатомита по БЭТ составляет $7,873 \pm 0,028\text{ м}^2/\text{г}$, при этом одна треть удельной поверхности приходится на микропоры. Величина удельной поверхности образца озерного диатомита значительно меньше соответствующей величины удельной поверхности морских диатомитов (ср. для инзенского диатомита – $30,34 \pm 0,30\text{ м}^2/\text{г}$).

Для образца озерного диатомита получено чрезвычайно низкое значение адсорбции катионного красителя метиленового синего ($2,50 \pm 0,50\text{ мг}/\text{г}$) (ср. для инзенского диатомита: $47,47 \pm 1,64\text{ м}^2/\text{г}$) и чрезвычайно высокое значение адсорбции анионного красителя эозина Н ($49,50 \pm 1,50\text{ мг}/\text{г}$) (ср. для инзенского диатомита: $1,0 \pm 0,1\text{ м}^2/\text{г}$), учитывая, что $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ образца озерного диатомита находится в диапазоне значений pH менее 7 (4,6–4,7).

Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ «Курчатовский институт» при финансовой поддержке проекта Российской Федерацией в лице Минобрнауки России, Соглашение № 075-15-2023-370 от 22.02.2023.

Литература

- [1] Демидов И.Н., Шелехова Т.С. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2006, 89 с.
- [2] Ильичёва О. М., Наумкина Н. И., Лыгина Т. З. //Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 8. С. 459–464.
- [3] Плюснина И. И. Москва: Изд-во МГУ, 1977. 175 с.

ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НИКЕЛЯ (II) С КРАУН-ЭФИРАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭТАНОЛА

**Усачева Т.Р.¹, Куранова Н.В.¹, Кабиров Д.Н.¹,
Ануфриков Ю.А.², Шашерина А.Ю.²**

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, г. Иваново. E-mail: oxt@isuct.ru.

²Ресурсный центр «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования». Научный парк Санкт-Петербургского государственного университета, Россия, г. Санкт-Петербург. E-mail: y.anufrikov@spbu.ru.

Создание новых высокоселективных катализаторов на основе применения в катализе принципов супрамолекулярной химии, изучающей организованные ансамбли молекул, удерживаемых межмолекулярными силами актуально. Термодинамические параметры реакций комплексообразования ионов никеля (II) с краун-эфирами и криптандами, имеющими в своей структуре S-, N-, и O- донорные атомы (устойчивость комплексов, изменение энергии Гиббса, энтальпии и энтропии реакций комплексообразования) и сольватации реагентов в водно-этанольных растворителях переменного состава представляют интерес для оценки реакционной способности ионов никеля в составе катализаторов на γ -алюмооксидном носителе. Интерес к краун-эфиром как лигандам обусловлен также их уникальным свойством с высокой селективностью связывать ионы металлов, включая их во внутреннюю полость своей кольцевидной молекулы [1]. Применение неводных и смешанных растворителей открывает широкие перспективы использования ценных свойств этих макроциклов для решения многих научных и практических задач.

В связи с этим в работе определен термодинамические параметры реакции образования комплекса никеля (II) с 18-краун-6 в водных растворах этанола с переменным содержанием EtOH при 298.15K. Устойчивость комплекса определена методом УФ-спектрофотометрии. Значения $\lg K[\text{Ni}18\text{K}6]^{2+}$, полученные спектрофотометрически, были использованы при математической обработке результатов изотермической калориметрии титрования для расчетов изменений энтальпии и энтропии комплексообразования.

Установлено, что с увеличением концентрации этанола до 0.3 мол. д. наблюдается тенденция к уменьшению устойчивости комплекса никеля (II) с 18-краун-6, которая сопровождается ростом экзотермичности комплексообразования. В отличие от короната никеля (II), в растворителях H₂O-EtOH устойчивость $[\text{Ag}18\text{K}6]^+$ монотонно повышается с ростом концен-

трации этанола, что определяется энтальпийным вкладом в энергию Гиббса[2]. Анализ энтальпийных характеристик сольватации реагентов показал, что основной вклад в увеличение устойчивости комплексного иона $[\text{Ag}18\text{K}6]^+$ дает ослабление сольватации 18К6. Значения энтальпий переноса ионов Ag^+ и Ni^{2+} из воды в водно-этанольные растворители отличаются очень незначительно друг от друга [2, 3], однако реакция образования комплекса $[\text{Ni}18\text{K}6]^{2+}$ более экзотермична. Таким образом, сольватационный вклад комплексного иона $[\text{Ni}18\text{K}6]^{2+}$ в изменение энтальпии комплексообразования при переходе от воды к водно-этанольным растворителям, более значителен, по сравнению с вкладом комплексной частицы $[\text{Ag}18\text{K}6]^+$. Это различие сольватационных характеристик обусловлено, вероятно, структурными особенностями комплексной частицы $[\text{Ni}18\text{K}6]^{2+}$: ионный диаметр иона Ni^{2+} почти в два раза меньше диаметра полости 18К6. В свою очередь, диаметр иона Ag^+ соответствует диаметру полости макроцикла.

Данные литературы свидетельствуют об уменьшении экзотермичности сольватации краун-эфиров 15-краун-5 (15К5) и бензо-15-краун-5 (Б15К5) [4,5] при переходе от воды к водно-органическим растворителям. Можно предположить, что для комплексов 15К5 и Б15К5 с ионами Ni^{2+} и Ag^+ будет наблюдаться рост экзотермичности комплексообразования в водно-этанольных растворителях.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00526, <https://rscf.ru/project/23-23-00526>.

Литература

- [1] Лен Ж.-М. // Наука, Новосибирск. 1998. 334 стр.
- [2] Усачева Т.Р., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., и др. // Известия высших учебных заведений серия: химия и химическая технология. 2000. Т. 43. № 5. С. 87–89.
- [3] Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А., Пирогова Е.С. Известия высших учебных заведений серия: химия и химическая технология. 1984. Т.27. N 6. С. 730–733.
- [4] Jozwiak M., Piekarski H. J. Mol. Liquids. 1999. N 81. P. 63–70.
- [5] Jozwiak M. J. Mol. Liquids. 1999. N 81. P. 261–268.

ИЗУЧЕНИЕ СПОСОБНОСТИ К ХИРАЛЬНОМУ РАСПОЗНАВАНИЮ ЦЕОЛИТОПОДОБНОГО МАТЕРИАЛА $\text{LiCu}_2[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})_2]$

Утеева Ж.Д., Дачникова А.А., Гуськов В.Ю.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий», Россия, г. Уфа. E-mail: uteeva_zhanna@mail.ru.

Все живое состоит из хиральных молекул белков и сахаров. В связи с этим организм человека восприимчив к лекарственным средствам, проявляющим оптически активные свойства. Оптически активные вещества способны к разной биологической активности. Один энантиомер может иметь положительное влияние на человеческий организм, а второй – нейтральное или даже негативное, вызывая различные мутации. Большинство лекарств в своем составе содержат рацемическую смесь энантиомеров, поскольку проблема выделения оптически активных веществ из рацемических смесей остается открытой. Главной сложностью при хиральном разделении является отсутствие универсальных и производительных методов.

Существует ряд хиральных неподвижных фаз, способных хроматографически разделять энантиомеры. Однако все используемые фазы основаны на молекулярном взаимодействии. Недостатком таких фаз является невозможность хирального разделения при больших концентрациях. Поэтому представляет интерес разработка новых хиральных неподвижных фаз, структура которых имеет надмолекулярную хиральность. Такие хиральные структуры могут образовывать энантиоморфные кристаллы, металлорганические и цеолитные каркасы. Существенный интерес представляют цеолитоподобные материалы по следующим причинам: среди них много образцов, обладающих надмолекулярной, но не молекулярной хиральностью; их синтез прост и доступен при невысокой стоимости исходных веществ; они обладают упорядоченным поровым пространством с высокой удельной поверхностью.

В статье [1] предлагается цеолитоподобный материал $\text{LiCu}_2[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})_2]$, полученный из ахиральных веществ, но в ходе синтеза возник эффект образования спонтанной хиральности. Это вещество имеет хиральную пространственную группу симметрии $P2_12_12_1$. Размер пор хиральной структуры составляет 16 Å. Однако отсутствуют данные по способности такого цеолита к распознаванию энантиомеров. Поэтому представляет интерес исследовать адсорбционную активность $\text{LiCu}_2[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})_2]$ к различным оптическим изомерам. В настоящей работе в качестве последних применялись энантиомеры α -пинена. Для этого

строились изотермы адсорбции пиненов при различных температурах. Изотермы адсорбции измерялись в динамических условиях методом обращённой газовой хроматографии при конечной концентрации.

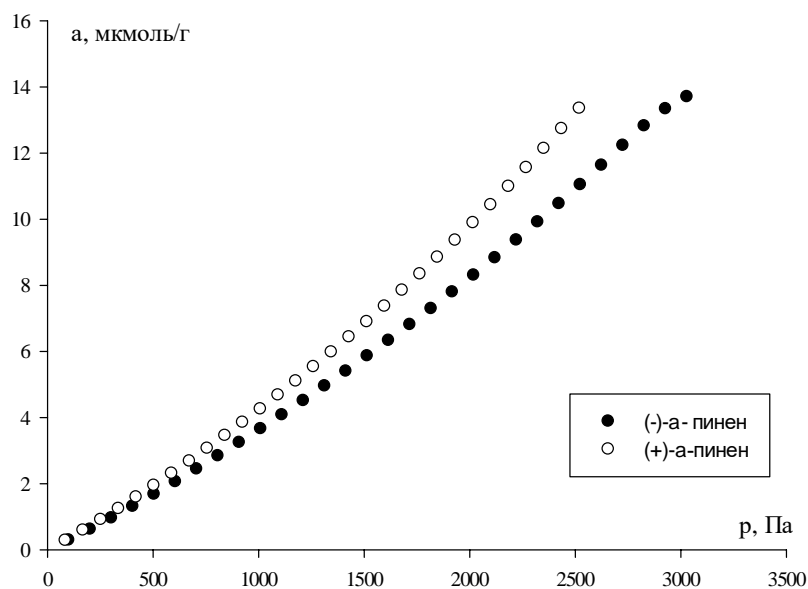


Рис. Изотерма адсорбции α -пинена при 80 °C

На рисунке приведён пример полученных изотерм адсорбции при 80 °C. Как видно из рисунка, изотермы адсорбции энантиомеров различаются. Наилучший коэффициент селективности составил 1.2. При данной температуре (+)- α -пиненадсорбировался лучше. Различие изотерм подтверждалось статистическим анализом значений адсорбции с помощью t-критерия. Однако при 90 °C наблюдалось снижение селективности 1.01, и при 100 °C коэффициент селективности составлял 1.06. Изотермы могут быть отнесены к III типу по классификации БЭТ. При более высоких температурах форма изотермы менялась, и они могли быть отнесены к I типу по БЭТ. Последнее позволило рассчитать ёмкость монослоя. Она составила 45 мкмоль/г.

Таким образом, нами была создана хиральная неподвижная фаза на основе цеолитоподобного вещества, способная к хиральному распознаванию.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-100-79).

Литература

- [1] MiaoYang, XinjieLi, Jihong Yu, JingranZhu, XiaoxiaLiu, GenfuChene and Yan Yanc // Dalton Trans., 2013, T. 42, С. 6298–6301.

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АКРИЛОНИТРИЛА И ПИПЕРИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ СИНТЕТИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА NaX

Фахретдинов Д.Ш., Якупов И.Ш., Латыпова Э.Р., Талипов Р.Ф.

ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологии», Россия, г. Уфа.

E-mail: dfahr9@mail.ru.

В ходе исследований по установлению возможности управления селективностью перциклических реакций введением пористых материалов [1–4] нами было проведено изучение кинетики реакции Дильса-Альдера с участием акрилонитрила и пиперилена в присутствии цеолита NaX. Реакцию проводили в присутствии 5 % масс.цеолита NaX при 140 °С. Расход акрилонитрила при образовании карбонитрила определяли хроматографическим методом (внутренний стандарт – циклогексанон).

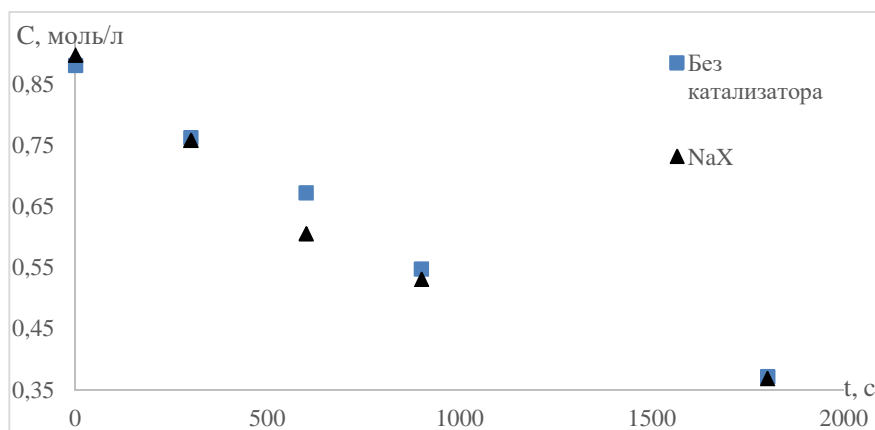


Рис. 1. Кинетическая кривая расхода акрилонитрила при конденсации акрилонитрила и пиперилена без катализатора и в присутствии NaX при температуре 140 °С

Установлено, что кинетическая кривая расходования акрилонитрила при конденсации с пипериленом в присутствии цеолита NaX удовлетворительно ($R = 0.99$) линеаризуются в координатах $\ln C - t$, что свидетельствует о первом порядке реакции по акрилонитрилу. Рассчитанные значения констант скоростей (табл. 1) расходования акрилонитрила при взаимодействии акрилонитрила и пиперилена указывают на то, что использование цеолита NaX в выше указанной реакции ведет к незначительному увеличению скорости расходования акрилонитрила.

Таблица 1. Значения констант скоростей расходования акрилонитрила.

№ п/п	Константа скорости реакции расхода акрилонитрила, $k \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$
Без катализатора	$3,77 \pm 0,05$
NaX	$4,85 \pm 0,03$

Литература

- [1] Якупов И.Ш., Фахретдинов Д.Ш., Латыпова Э.Р., Талипов Р.Ф. // Тезисы докладов VII Всероссийской (заочной) молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки», Уфа, 2022, 274.
- [2] Якупов И.Ш., Фахретдинов Д.Ш., Латыпова Э.Р., Талипов Р.Ф. // Тезисы докладов VII Всероссийской (заочной) молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки», Уфа, 2022, 275.
- [3] Якупов И.Ш., Фахретдинов Д.Ш., Аскарлова Я.Н., Латыпова Э.Р., Талипов Р.Ф. // Сборник тезисов VI Всероссийской молодежной конференции «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений», Уфа, 2022, 166.
- [4] Якупов И.Ш., Фахретдинов Д.Ш., Охиров Ш.М., Латыпова Э.Р., Талипов Р.Ф. // Сборник тезисов VI Всероссийской молодежной конференции «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений», Уфа, 2022, 167–168.

ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНОЙ ПОДЛОЖКИ КАТАЛИЗАТОРА НА ПРОЦЕСС КОНВЕРСИИ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ

**Филатова А.Е., Сульман А.М., Шиманская Е.И.,
Гребенникова О.В, Михайлов С.П.**

*Федеральное Государственное Бюджетное Образовательное Учреждение
Высшего Образования «Тверской государственный технический универси-
тет», Россия, г. Тверь. E-mail: afilatowa@mail.ru.*

Разработка высокоэффективных современных катализаторов для промышленных процессов обусловлена активным развитием современной химии. Для повышения эффективности катализатора целесообразно использовать полимерную подложку, позволяющую контролировать формирование частиц активной фазы. Таким образом, одной из актуальных проблем современной химии является поиск и разработка катализаторов с контролируемым формированием металлических частиц, стабилизации частиц активной фазы, проведение физико-химических исследований катализаторов, Использование благородных в качестве активной фазы позволяет увеличить конверсию и селективность промышленных процессов. Одним из наиболее важных каталитических процессов является переработка растительной биомассы в полиолы. Данные вещества являются сырьем для производства лекарственных препаратов, жидкого топлива, эмульгаторов, ПАВ, антифризов, полиэфирных волокон и смол. Большинство используе-

мых катализаторов в настоящее время не позволяют обеспечить высокую селективность и конверсию растительной биомассы.

Современные ученые сосредоточены на исследовании и разработке новых, высокоэффективных и экологически безопасных способов получения полиолов из растительной биомассы содержащей целлюлозу. Прямой процесс реакции гидрогенолиза целлюлозосодержащей растительной биомассы позволяет получить низкомолекулярные (C_2-C_3) — полиолы, такие как этиленгликоль (ЭГ), 1,2-пропиленгликоль (1,2-ПГ) и гликоль (ГЛ), которые являются основой химических веществ и прекурсоров в синтезе топлива, сложных полиэфиров и других добавок [2]. Fukuoka и другие в 2006 году разработали одностадийную каталитическую реакцию селективной конверсии целлюлозы в гекситолы [3]. В работе [3] авторы показали, что одновременно протекали две реакции: реакция гидролиза целлюлозы и реакция гидрирования глюкозы в присутствии катализатора Pt / Al_2O_3 , что обеспечило высокую конверсии. Проведение процесса с использованием воды в качестве реакционной среды и твердых катализаторов позволило обеспечить экологичность данного процесса. Механизм процесса гидрогенолиза целлюлозы в полиолы на бифункциональных катализаторах в работе [4] построен на трех основных реакциях: гидролиз целлюлозы, каталитическое гидрирование и расщепление связей C-C с образованием гликолевого альдегида.

В работе в качестве полимерной подложки для нанокompозитных катализаторов был выбран сверхсшитый полистирол (СПС). Для исследования влияния типа полимерной подложки катализатора проводили исследования с тремя различными подложками: СПС не имеющий функциональных групп (MN 270), СПС содержащий сульфогруппы (MN 500) и СПС функционализированный аминогруппами (MN 100). Размер фракции частиц катализатора контролировали просеиванием исходного измельченного носителя через сито с размером ячеек 60 мкм.

Реакцию конверсии растительной биомассы проводили в одноканальном стальном реакторе высокого давления PARR 4843 (USA) объемом 50 см³. В качестве растворителя использовалась дистиллированная вода, при субкритических условиях. Эксперименты проводились в присутствии рутениевого катализатора на основе полимерной матрицы сверхсшитого полистирола различных марок MN 100, MN 270, MN 500 (Purolite Ltd, UK). Реакцию проводили при следующих условиях: 205 °C, 60 минут, парциальное давление водорода 6 МПа, 600 об/мин, соотношения Ru/целлюлоза 0,042/1. Были проведены исследования влияния типа СПС на реакцию конверсии растительной биомассы.

В работе было проведено термогравиметрическое исследование различных типов носителей для катализаторов СПС MN 270, MN 100, MN500. Для исследования влияния типа носителя катализатора на процесс конверсии растительной биомассы были проведены эксперименты с различными

видами СПС: MN 270, MN 100 и MN 500. Эффективность типов носителей оценивали по суммарной селективности выходу целевых продуктов конверсии – сорбиту и манниту. Различие полученных результатов обусловлено морфологическими и структурными свойствами катализаторов, а так же разной удельной площадью поверхности пор.

В ходе проведенного термогравиметрического анализа, было показано, что СПС MN 270 является наиболее устойчивым носителем активной фазы используемого катализатора для реакции конверсии растительной биомассы. Разрушение СПС MN 270 начинается при температуре около 450 °С связанное, вероятно, с разрывом метиленовых шивок. Этой температуре соответствует максимальная скорость потери массы полимером – 10 %/мин. Итоговая потеря массы составила приблизительно 55 %. Эти факты говорят о возможности восстановления катализатора на основе СПС MN 270 газообразным водородом при температуре 300 °С. Подобная ситуация наблюдается в случае СПС MN 100. Интенсивное разрушение полимера начинается при температуре 450 °С. Однако максимальная скорость потери массы в данном случае больше и составляет 15 %/мин. Разрушение СПС MN 100 происходит быстрее, что обусловлено, по всей видимости, удалением NH₂-групп. Итоговая потеря массы составила 45 %. СПС MN 500 характеризуется наименьшей термоустойчивостью. При нагревании происходит быстрая и постоянная потеря массы полимера. Деструкция полимера начинается уже при температуре < 100 °С. В диапазоне 100–250 °С происходит десульфуризация полимера и дальнейшее разрушение SO₃H-групп при > 250 °С. Итоговая потеря массы была максимальной по сравнению с остальными образцами и составила примерно 58 %. Эти факты говорят о невозможности использования катализаторов на основе сульфированного СПС в процессе конверсии растительной биомассы.

Было проведено исследование влияние типа носителя катализатора на процесс конверсии растительной биомассы, которое показало, что наиболее эффективным для процесса является СПС типа MN 270. Наличие же функциональных групп в составе матрицы отравляет используемый катализатор, в связи с чем сильно падает его активность. Были синтезированы катализаторы на различных типах СПС. На основании проведенных экспериментов и полученных результатов был подобран оптимальный тип СПС, позволяющий получить наибольшую эффективность процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (МК-4300.2022.1.3).

Литература

- [1] Liu Y., Luo C., Liu H. C. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. 124. P. 3303–3307.
- [2] Fukuoka A., Dhepe P. L. // *Angew. Chem.* V. 118. P. 5285–5287.
- [3] Wang A. Q., Zhang T. // *Acc. Chem. Res.* 2013. V. 46. P. 1377–1386.

СИНТЕЗ МАГНЕЗИОХРОМИТА МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ КСЕРОГЕЛЕЙ

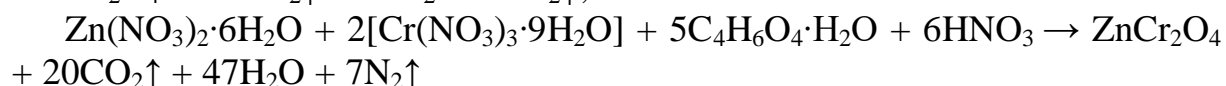
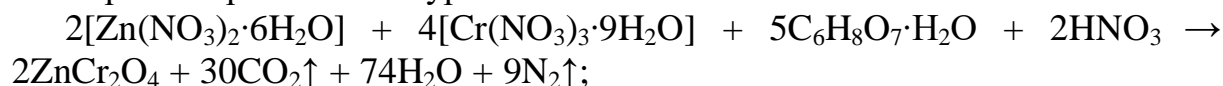
Филатова Н.В., Косенко Н.Ф., Павлова К.А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия,
г. Иваново. E-mail: zyanata@mail.ru.*

Цинкхромитовая шпинель $ZnCr_2O_4$ – единственное химическое соединение в системе $ZnO - Cr_2O_3$; имеет характерную для шпинелей структуру $Fd3m$ ($n = 8$). Благодаря своим магнитным, каталитическим, фотокаталитическим, прочностным свойствам, высокой температуре плавления (около $2000\text{ }^\circ\text{C}$) данное соединение находит применение в разных отраслях промышленности, в том числе в качестве керамического пигмента [1–3]. Для его синтеза используют различные методы: керамический, гидротермальный синтез, совместное осаждение, горение в растворах, золь-гель метод и др. [4]. Универсальным и достаточно простым способом, не требующим использования высокотемпературной обработки, является метод горения ксерогелей, полученных из концентрированных растворов солей нитратов и восстановителей.

В данной работе использовали нитраты цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и хрома $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ как окислителей и лимонную $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ и янтарную кислоту $C_4H_6O_4 \cdot H_2O$ как топливо.

Горение протекало по уравнениям:



Горение в основном было беспламенным, с искрами по всей поверхности от точки возгорания: заканчивалось очень быстро. Продукты в значительной степени были рентгеноаморфными. Кратковременный отжиг при $700\text{ }^\circ\text{C}$ способствовал образованию однофазной хорошо закристаллизованной шпинели $ZnCr_2O_4$.

По данным ИК-спектрального анализа, порошки до отжига содержали остаточные нитрат-ионы из исходных солей (интенсивная полоса около $1300\text{--}1400\text{ см}^{-1}$). С возрастанием температуры обжига прекурсоров полосы для ОН-групп и воды уменьшались и усиливались полосы в низкочастотной области, отвечающие колебаниям связей между катионами металлов $Zn\text{--}O$ и $Cr\text{--}O$ в тетраэдрической и октаэдрической координации.

Электронно-микроскопические изображения продуктов горения до отжига указывали на образование кристаллических агрегатов размерами от 100 нм до $4\text{--}5\text{ мкм}$. После отжига при $700\text{ }^\circ\text{C}$ обращали на себя внимание частицы преимущественно изометрической формы.

Для порошков, синтезированных с янтарной кислотой, максимальная дисперсность ($124 \text{ м}^2/\text{г}$) была получена в условиях 20 % избытка топлива после термообработки. При этом размер пор был минимальным (до 10 нм). Удельная поверхность порошка шпинели, полученного с использованием лимонной кислоты, без термообработки существенно выше ($91 \text{ м}^2/\text{г}$), чем после отжига ($29 \text{ м}^2/\text{г}$). Минимальную дисперсность (около $20 \text{ м}^2/\text{г}$) имела шпинель, синтезированная с янтарной кислотой без отжига, для которой наиболее характерный размер пор составлял до 40 нм.

Фотокаталитическую активность образцов, полученных методом горения в растворах, оценивали по реакции разложения модельного красителя Родамина Б (RhB) в водном растворе под воздействием ультрафиолетового облучения. Все исследованные образцы показывали сильную сорбционную способность красителя RhB из водных растворов. Адсорбционное равновесие достигалось в течение первых 30 мин. Наблюдались нелинейные зависимости.

Несмотря на хорошо развитую удельную поверхность всех исследованных образцов, хромит цинка, полученный с использованием янтарной кислоты после прокаливания при $700 \text{ }^\circ\text{C}$, показал наименьшую адсорбционную способность с максимальной эффективностью удаления красителя $\sim 79 \%$. Представлял интерес тот факт, что кривые фотокаталитического разложения RhB для образца хромита цинка на лимонной кислоте до и после отжига при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ практически повторяли друг друга, несмотря на существенно различную удельную поверхность (91 и $29 \text{ м}^2/\text{г}$). Данный вопрос требует дополнительного изучения. Эти порошки обнаружили наибольшую адсорбционную способность с эффективностью дегградации красителя $\sim 94 \%$.

Исследование выполнено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научной аппаратурой ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, № 075-15-2021-671).

Литература

- [1] Gabr, R.M. Formation, conductivity and activity of zinc chromite catalyst / R.M. Gabr, M.M. Girgis, A.M. El-Awad, B.M. Abou-Zeid // J. Mater. Chem. Phys. – 1992. – No. 30. – P. 169–177.
- [2] Štěpán, H. Synthesis and magnetic properties of Zn spinel ceramics / H. Štěpán, S. Zdeněk, N. Ladislav, J. Ondřej, Š. Petr, S. David, M. Miroslav // Ceramics – Silikáty. – 2013. – Vol. 57. – N 2. – P. 162–166.
- [3] Fluang, W. The effect of active oxygen species in nano- ZnCr_2O_4 spinel oxides for methane catalytic combustion / W. Fluang, W. Zha, D. Zhao, Sh. Feng // Solid State Sci. – 2019. – Vol. 87. – P. 49–52.
- [4] Chen, X.H. Effect of Particle Size on Magnetic Properties of Zinc Chromite Synthesized by Sol-Gel Method / X.H. Chen, H.T. Zhang, C.H. Wang, X.G. & Li, P.H. Luo // Appl. Phys. Lett. – 2002. – No. 81. – P. 4419–4421.

СИНТЕЗ ПИРИДИНОВ НА ЦЕОЛИТАХ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

Филиппова Н.А., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И.

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, г. Уфа, Россия.

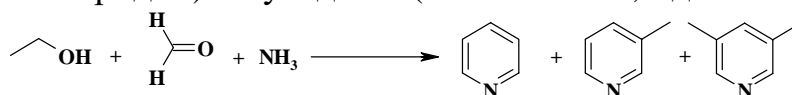
E-mail: FNA1690@gmail.com.

Производные пиридина и алкилпиридинов обладают полезными свойствами и находят широкое применение при производстве лекарств, сорбентов для драгоценных металлов, ингибиторов коррозии, полимеров, гербицидов, красителей, латексов [1].

В существующих промышленных процессах получения пиридинов используют промотированные металлами (Ni, Cr, Cd, Zn) аморфные алюмосиликаты или цеолиты [1]. Процесс характеризуется не высоким выходом и быстрой дезактивацией катализатора.

Целью данной работы является разработка селективных способов получения пиридинов взаимодействием этанола с формальдегидом и аммиаком под действием цеолитов Y и ZSM-5 с иерархической пористой структурой. Иерархические цеолиты H-Y_h и H-ZSM-5_h синтезировали в гранулах по методике, описанной в [2–3].

Основными продуктами реакции являются пиридин, пиколины (в основном 3-метилпиридин) и лутидины (в основном 3,5-диметилпиридин):



Установлено, что иерархические цеолиты H-Y_h, H-ZSM-5_h проявляют более высокую активность и стабильность в синтезе пиридинов реакцией этанола с формальдегидом и аммиаком по сравнению с их микропористыми аналогами H-Y и H-ZSM-5 (рис. 1).

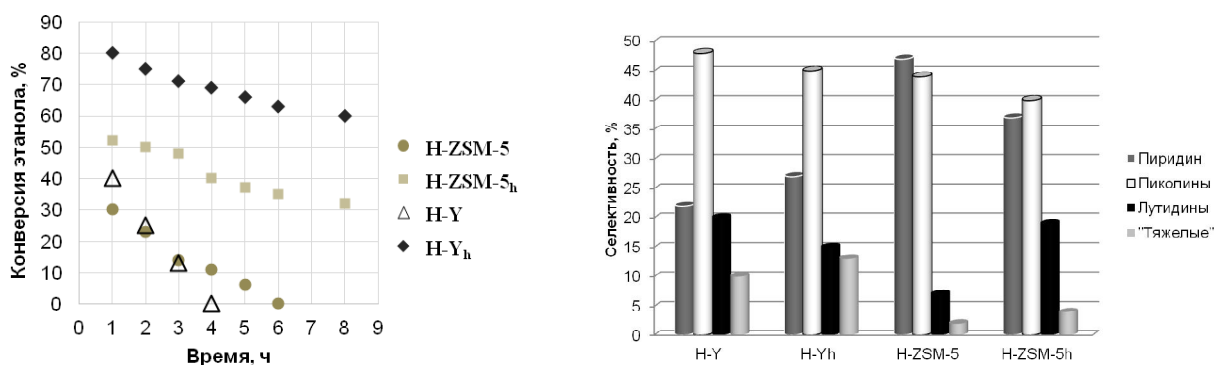


Рис. 1. Влияние продолжительности эксперимента на конверсию этанола и селективность образования продуктов реакции на цеолитах Y и ZSM-5 (350 °С, 7 ч⁻¹, молярное соотношение C₂H₅OH: CH₂O: NH₃ = 1.0: 0.8: 1.5)

Показано, что микропористые цеолиты H-Y и H-ZSM-5 дезактивируются очень быстро продуктами коксообразования. Конверсия этанола на иерархических цеолитах через 8 ч каталитического эксперимента снижается на 20 %. В составе продуктов реакции на цеолитах H-Y и H-Y_h преобладают пиколины (в основном, 3-метилпиридин).

На микропористом цеолите H-ZSM-5 – 47 % приходится на пиридин, 44% на 3-пиколин. На иерархическом цеолите H-ZSM-5_h наблюдали максимальную селективность образования лутидинов.

Высокая активность и стабильность иерархических цеолитов по сравнению с микропористыми связана с наличием мезопористости, которая обеспечивает более высокую доступность кислотных центров и улучшенную диффузию молекул реагентов и продуктов реакции

Установлено, что модифицирование оксидом CuO иерархического цеолита H-Y_h позволяет повысить активность на 20 %. Модифицирование оксидами ZnO и Fe₂O₃ приводит к снижению конверсии этанола на 5–10 %. Уменьшение активности связано со снижением концентрации кислотных центров, которые необходимы для протекания исследуемой реакции с образованием пиридинов.

Показано, что модифицирование оксидами металлов (Fe₂O₃, ZnO, CuO) цеолита H-Y_h позволяет повысить селективность образования пиридина и пиколинов, снизить селективность образования диметилпиридинов. Содержание «тяжелых» соединений не превышает 5 %.

Таким образом, замена цеолитов с микропористой структурой на иерархические в реакции этанола с формальдегидом и аммиаком приводит к получению алкилпиридинов с более высоким выходом. Установлено, что промотирование исходного цеолита H-Y_h оксидом меди позволяет повысить конверсию этанола в 1,5 раза (до 60 %) при сохранении высокой селективности по пиридинам.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема № FMRS-2022-0080).

Литература

- [1] Krishna Mohan V.V., Narender N. // Catal.Sci.Technol. – 2012. – Vol. 2. – p. 471–487.
- [2] Travkina O.S., Agliullin M.R., Filippova N.A., Khazipova A.N., Danilova I.G., Grigor'eva N.G., Narender N., Pavlov M.L. and Kutepov B.I. // Catal.Sci.Technol. – 2012. – Vol. 2. – p. 471–487. 3.
- [3] Травкина О.С., Куватова Р.З., Кутепов Б.И., Аглиуллин М.Р., Павлова И.Н. Патент РФ 2739350, 2020.

ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН СО СЛОЕМ V_2O_5

Хейн Мьят Лвин, Яровая О.В.

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

E-mail: heinmyatlwin2468@gmail.com.

В настоящее время исследователи разработали прямую каталитическую конверсию бензола в фенол с использованием катализаторов на основе ванадия [1, 2, 3]. Использование фенола растет из-за его важности в качестве сырья для других продуктов. Традиционное производство фенола на основе «кумольного процесса» имеет такие недостатки, как плохая экология, образование взрывоопасного промежуточного продукта (гидропероксид кумола), высокие капиталовложения, высокое образование ацетона в качестве побочного продукта и трудности с достижением высокого выхода фенола по сравнению с бензольным сырьем [2]. Согласно литературным данным [2, 3], различные исследования были посвящены окислению бензола в фенол с использованием оксидов переходных металлов (таких как Ti, V, Mn, Fe, Co, Cr, Mo), нанесенных на оксиды других металлов (таких как Al_2O_3 , SiO_2 и TiO_2). Среди них сообщалось, что соединения на основе ванадия проявляют превосходную каталитическую активность в отношении гидроксирования бензола до фенола. Основная трудность реализации этого подхода заключается в отсутствии методов получения однородного слоя катализатора на поверхности керамических трубчатых мембран.

В этой работе синтезированные золи $V_2O_5 \cdot nH_2O$ (0,3 масс % до 0,5 %) были использованы для получения нанесенных слоев на внешней поверхности трубчатых керамических мембран. Нанесение слоя на поверхность мембраны осуществлялось методом нафилтрования с использованием лабораторного вакуумного насоса [4]. Объем золя для нанесения составляет 5 мл. В качестве носителя были выбраны пористые трубчатые керамические мембраны на основе $\alpha-Al_2O_3$ (85 %) внутренним диаметром 6,5 мм, длиной 50 мм с толщиной стенки 1,5 мм. С помощью этого метода нанесенный слой $V_2O_5 \cdot nH_2O$ успешно формируется на поверхности керамической трубчатой мембраны. Полученные образцы высушивали на воздухе при комнатной температуре. После сушки при комнатной температуре мембраны подвергались термообработке при 400 и 700 °С соответственно. Для оценки морфологии нанесенного слоя были анализированы микрофотографии поверхности носителя с помощью сканирующего электронного микроскопа. Показано, что увеличение концентрации нанесенного золя не может повлиять на морфологию слоя при термообработке, кроме его толщины слоя.

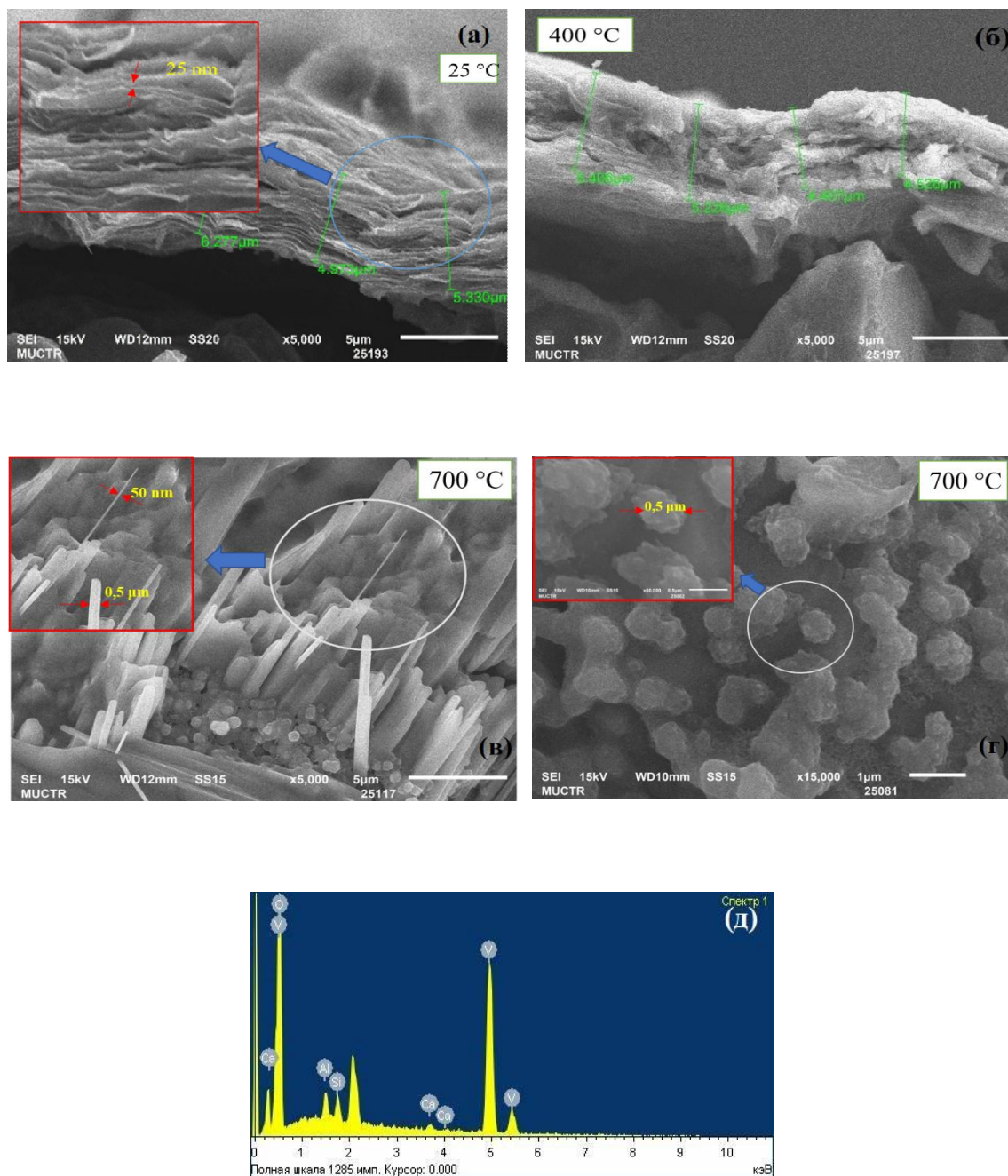


Рис. 1. Микрофотографии скола (а, б), поверхности нанесенного слоя (в, г) подвергнутого термообработке при различных температурах 25 °С , 400 °С , 700 °С и EDX спектр нанесенного слоя без термообработки (д) (ω % $V_2O_5 = 0,5$ %)

До термической обработки можно обнаружить, что слои $V_2O_5 \cdot nH_2O$ располагаются в виде перекрытия нанолayers толщиной около 20 нм без инфильтрации слоя в поры мембраны (рис. 1,а). При температуре термообработки 400 °С свободное пространство между слоями исчезает. В результате этого, толщина слоя уменьшается (рис. 1, б). При температуре 700 °С происходит инфильтрация слоя в поры мембраны и обнаруживается, что две основные кристаллические структуры соединения ванадия: наностержни размером 0,5 мкм * 50 нм (рис. 1,в) и пластины размером 0,5 мкм (рис 1, г).

Таблица 1. Толщины слоев по СЭМ

% золя V_2O_5	Толщина слоя после нанесения, мкм (Сушка на воздухе)	Толщина слоя после термообработки, мкм 400 °С
0,3	1,8	1,2
0,4	5	4,2
0,5	6,2	5,2

Для анализа термической стабильности мембраны в жидкой среде, мембраны с нанесенными слоями прокипятили в воде и показали, что термообработка при 400 °С не дает положительного результата, слой полностью удаляется при кипячении в воде. Это связано с формированием нанесенного слоя на верхнем слое мембраны без инфильтрации. Термообработка при 700 °С позволяет получить прочные слои с высокой адгезией к подложке.

Таким образом, в ходе работы успешно получены равномерные нанесенные слои на внешнем слое керамических мембран, пригодные для каталитической конверсии бензола в фенол в жидкой фазе с помощью окислителя.

Литература

- [1] Schmidt, R.J. Industrial catalytic processes – Phenol production. // Appl. Catal. A Gen. 2005. Vol.280. P. 89–103.
- [2] Bert M. Weckhuysen, Daphne E. Keller. Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis // Catalysis Today. 2013. Vol. 78. P. 25–46.
- [3] Molinari R., Poerio, T. Remarks on studies for direct production of phenol in conventional and membrane reactors. // Asia Pac. J. Chem. Eng. 2010. Vol.5. P. 191–206.
- [4] Хеин Мьят Лвин, Яровая О. В. Разработка способа получения дисперсий V_2O_5 для получения нанесенных слоев на внешней поверхности трубчатых мембран на основе Al_2O_3 . // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXVI, № 13 (262). М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2022. С. 132–134.

СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ БИУГЛЯ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ В ОТНОШЕНИИ ИОНОВ МЕДИ(II)

Ходосова Н.А., Томина Е.В., Мануковская В.Е., Корчагина А.Ю.

*ФГБОУ ВО Воронежский государственный лесотехнический университет
им. Г.Ф. Морозова, Россия, г. Воронеж. E-mail: nhodosova@mail.ru.*

Интенсификация деятельности промышленных предприятий приводит к образованию огромного количества отходов, поступающих в окружающую среду. Значительная нагрузка оказывается именно на водные объекты, что ставит под угрозу здоровье человека. Медь является одним из наиболее опасных загрязнителей. Удаление токсичных тяжелых металлов или снижение их концентрации до допустимых пределов является важной задачей. Перспективно использовать для очистки сорбционный метод [1, 2]. Использование биоуглей, полученных пиролизом отходов деревоперерабатывающей промышленности и характеризующихся высокой эффективностью в плане удаления тяжелых металлов и органических загрязнителей из сточных вод, позволяет осуществлять процесс очистки максимально эффективно. Целью работы является изучение поверхности и сорбционной способности биоугля, полученного при карбонизации опилок березы.

Для получения образцов использованы отходы лесопиления – опилки березы повислой, размер фракции 1 мм. Карбонизацию осуществляли при температуре 400 °С, в закрытом реакторе, скорость нагрева 10 °С/мин. Период карбонизации составляет 5 ч. Полученный биоуголь подвергали обработке раствором КОН под действием ультразвука для повышения сорбционной способности. Ультразвуковая модификация способствует изменению удельной поверхности биоугля, но не оказывает заметного влияния на элементный состав и кислородсодержащие функциональные группы на его поверхности, химическая модификация непосредственно воздействует на функциональные группы на поверхности материала.

По данным ИК-спектроскопии установлен широкий минимум в интервале 3250–3500 см⁻¹, который можно отнести к валентным колебаниям ОН-группы, в том числе и в карбоксильных группах [3]. Уширение полосы, вероятно, обусловлено образованием водородных связей между соседними функциональными группами. Полоса с $\nu = 1700$ см⁻¹, по-видимому, характерна для валентных колебаний карбониллов карбоксильных групп, связанных водородными связями с соседними группировками. Образующаяся широкая полоса при 1600 см⁻¹ соотносится с колебаниями хиноидных группировок различной природы совместно колебаниями близлежащих связей С=C. Полосы при 1450...1460 см⁻¹ можно отнести к валентным

колебаниям связи С–ОН, и они характерны только для древесных углей, полосы при 1200 см^{-1} можно отнести к асимметричным и симметричным колебаниям связи С–О, колебания при $800\text{--}745\text{ см}^{-1}$ относятся к ароматической структуре. Можно сказать, что поверхность биоугля содержит большое число разнообразных функциональных групп, обуславливающих сорбционную способность.

Установлено, что одновременная активация образцов биоугля щелочью и ультразвуком приводит к увеличению фракции частиц размером 20–60 мкм и исчезновению частиц биоугля размером более 100 мкм. По данным РЭМ установлено, что в образцах до активации максимальный размер частиц составлял 160 мкм.

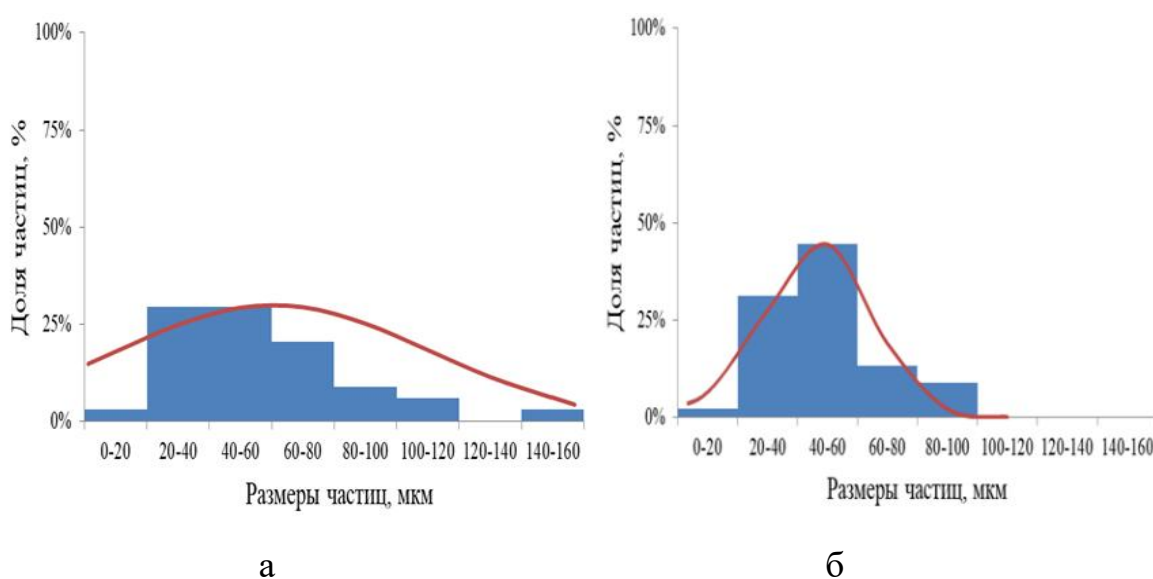


Рис. 1. Гистограммы распределения частиц по размерам: исходного биоугля, (а) и после активации КОН и ультразвуком (б)

Для образцов биоугля изучена кинетика сорбции ионов меди из водных растворов и получены изотермы сорбции.

Полученные кинетические кривые свидетельствуют, что время достижения равновесия составляет 1 час, процесс протекает с максимальной скоростью в течении первых 10 минут. Степень извлечения ионов меди составляет 33 % на исходном березовом биоугле, 50 % – на активированном образце. Полученные изотермы можно удовлетворительно описать уравнением Ленгмюра. Установлено, что физико-химическая активация березового биоугля приводит к повышению сорбции ионов меди в 2,2 раза по сравнению с исходным образцом.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00122, <https://rscf.ru/project/23-23-00122/>.

Литература

- [1] Regmi P., Moscoso J.L.G., Kumar S., Cao X., Mao J., Schafran G. // Journal of Environmental Management. 2012. V. 109. P. 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.04.047>.
- [2] Uchimiya M., Bannon D.I., Wartelle L.H // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2012. V. 60. P. 1798–1809. <https://doi.org/10.1021/jf2047898>.
- [3] ГОСТ 6217-74 Уголь активный древесный дробленый.

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НЕСИММЕТРИЧНОГО СТРОЕНИЯ С ФРАГМЕНТАМИ 2-ФЕНИЛИНДЕНА

Чернова К.А., Березина Г.Р.

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

E-mail: berezina@isuct.ru.

Синтез веществ с практически полезными свойствами является одной из основных задач современной химии. Прикладному применению любых новых соединений предшествует всестороннее исследование их свойств. Макроциклические соединения являются частицей этой обширной области научного поиска.

Сложность и многообразие структур органических соединений определяет их специфику поведения в химических реакциях и физико-химических процессах, имеющих место в растворах.

Методом изотермического насыщения со спектрофотометрическим контролем концентрации определена растворимость и рассчитаны термодинамические характеристики растворения соединений на основе 2-фенилиндена с фрагментами 1,4-фенилендиамина (1) и 1,3,4-тиадиазола (2), 1,4-нафталендиамина (3) в этаноле и ДМФА в интервале температур 298-318 К. Растворимость синтезированных соединений измерялась на термостатируемой установке для встряхивания ампул.

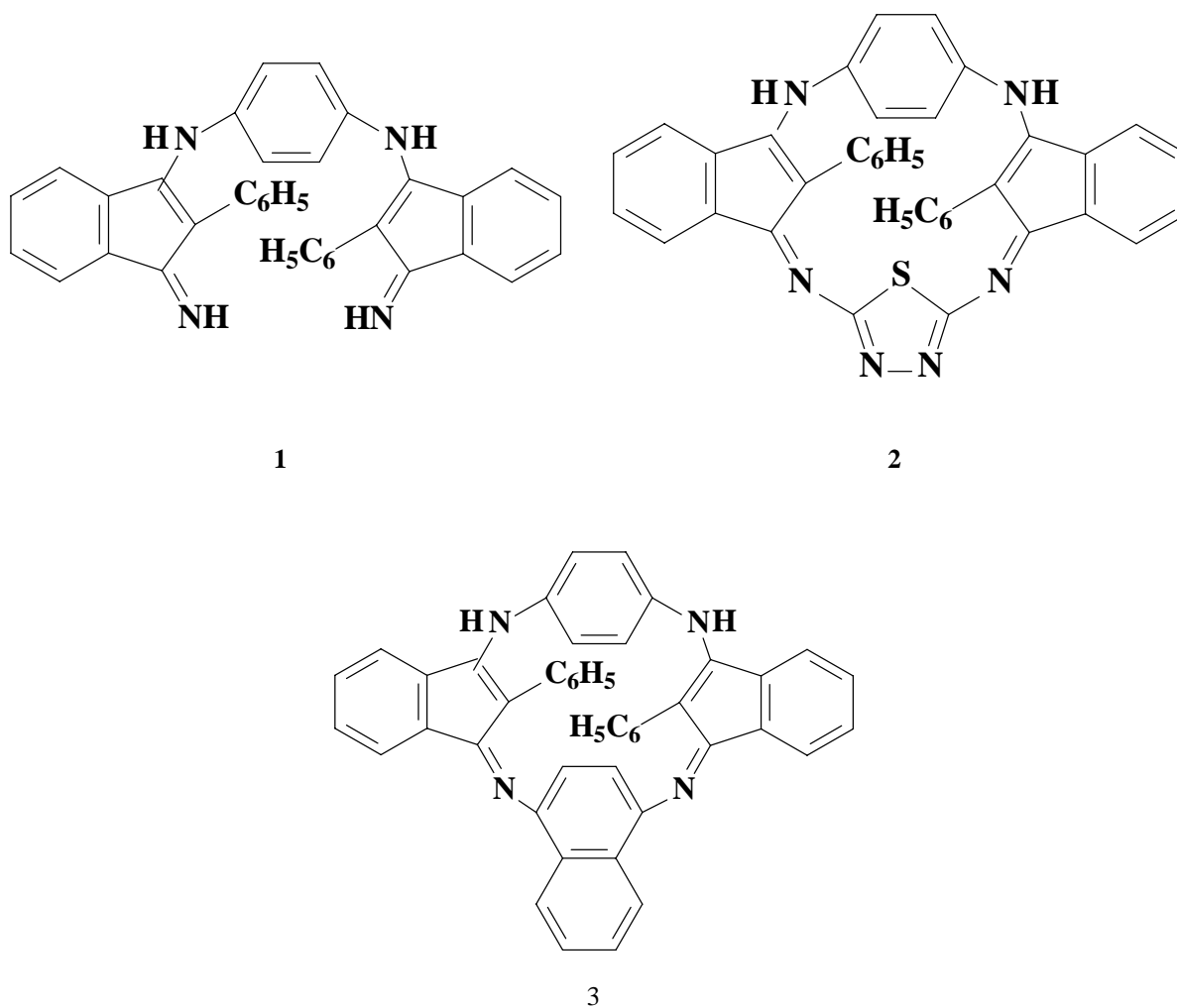


Таблица. Термодинамические характеристики синтезированных соединений

№ п/п	Растворитель, l, нм (lg ε)	$S \cdot 10^3$, моль/л (298 К)	$\Delta H^\circ_{\text{раств}}$, кДж/моль	$\Delta G^\circ_{\text{раств}}$, кДж/моль	$\Delta S^\circ_{\text{раств}}$, ±10 Дж/(моль · К)
1	Этанол 449 (3.69)	2.76	49.2±10	14.6	116
	ДМФА 455 (3.94)	20.40	93.6±20	9.6	282
2	Этанол 462 (3.50)	1.74	107±37	15.7	307
	ДМФА 461 (4.08)	2.71	137±30	14.6	411
3	Этанол 456 (4.06)	2.10	44.8±5	15.1	78
	ДМФА 450 (4.15)	6.35	97±35	13.7	255

Растворители этанол и ДМФА, выбранные для исследования, являются полярными: ДМФА – растворитель с ярко выраженной электронодонорной способностью (донорное число по Гутману $DN = 26.6$), этанол – раствори-

тель с преимущественно электроноакцепторной функцией ($\Delta N = 37.1$). Растворимость соединений (1-3) в этаноле и ДМФА составляет, в основном, 10^{-3} моль/л, за исключением растворимости в ДМФА соединения (1). Наиболее благоприятны условия сольватации у соединения (1).

При замыкании в цикл происходит перераспределение электронной плотности, и растворимость уменьшается.

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ОБЪЁМА МОЛЕКУЛЫ ТЕМПЛАТА НА СТЕПЕНЬ ВКЛЮЧЕНИЯ ИОНОВ ВАНАДИЯ В СТРУКТУРУ ИЕРАРХИЧЕСКОГО СИЛИКАЛИТА

Чужайкин И.Д., Баринов Д.С., Орехов С.В.

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Россия, г. Нижний Новгород. E-mail: chujaikin@yandex.ru.

Введение гетероатомов в структуру диоксида кремния для получения каталитически активных материалов является ключевым направлением исследований в области дизайна каталитических систем. Включение ионов ванадия в кристаллическую решётку силикалита привлекает большое внимание поскольку пероксокомплексы ванадия (V) известны как катализаторы реакций окисления широкого круга субстратов. Однако внедрение ванадия в решетку цеолита – сложная задача. Считается, что на успешность включения данного металла влияют многие факторы: pH, температура, количество вводимого металла и т.п. При нарушении технологии приготовления происходит образование оксидных кластеров ванадия переменного состава на поверхности материала, что приводит к получению неактивного катализатора.

Целью данной работы являлось изучение влияния размера структурообразующего вещества на степень включения ионов ванадия в структуру иерархического силикалита. Для этого аналогично методике описанной в [1] методом бетемплатного золь-гель синтеза были получены ванадийсодержащие силикалиты с тетрапропиламмоний гидроксидом (ТПАГ) в качестве первичного (микropорогенного) темплата и тетраметиламмоний бромид (ТМАБ), тетраэтиламмоний бромид (ТЭАБ), тетрабутиламмоний (ТБАГ), цетилтриметиламмоний бромид (ЦТМАБ) и октилдметилэтиламмоний бромид (ОДЭАБ), в качестве вторичных темплатов образующих мезопоры и дополнительные транспортные каналы. В качестве источника кремния и ванадия использовали тетраэтоксисилан и сульфат ванадила со-

ответственно. Мольное соотношение компонентов до стадии гидротермальной обработки составляло $\text{SiO}_2 : 0,02 \text{ V}_2\text{O}_5 : 0,5 \text{ ТПАГ} : 0,5 \text{ X} : 50 \text{ H}_2\text{O}$, где X – вторичный темплат.

Для оценки степени включения ионов ванадия в структуру силикалита использовался метод ИК-спектроскопии. Согласно [3] колебание валентных связей Si-O-V появляется в виде полосы поглощения при $\sim 967 \text{ см}^{-1}$. Установлено, что интенсивность данной полосы уменьшается с увеличением размера вторичного темплата. В качестве относительной характеристики включения ионов $\text{V}^{4+/5+}$ в структуру используют соотношение интенсивностей полос ИК-спектра при 967 см^{-1} и 550 см^{-1} (I_{967}/I_{550}). Полученные данные приведены в виде зависимости соотношения I_{967}/I_{550} от размера использованного вторичного темплата, вычисленного с помощью сервиса Molinspiration [2] (рис. 1).

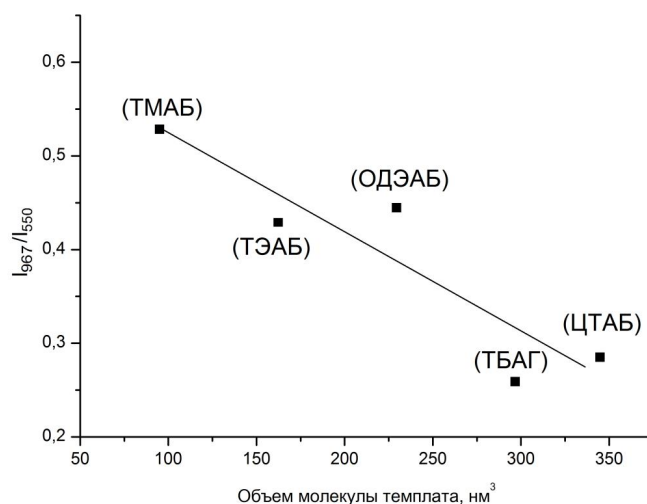


Рис. 1. Зависимость степени включения ионов ванадия в структуру силикалита от размера темплата

Из полученных данных видно, что при увеличении размера структурообразующего агента происходит снижение степени включения ионов ванадия в структуру силикалита. Этот факт может быть объяснён тем, что по мере увеличения размера субстрата происходит образование иерархической структуры, содержащей большее количество мезопор – пустот в пространстве.

Литература

- [1] Fedosov A., Fedosova M., Ryabinin D. и др. // Journal of Chemical Sciences. 2019.
 [2] Molinspiration Cheminformatics. [Электронный ресурс] <https://www.molinspiration.com/cgi-bin/properties> (дата обращения: 02.05.2023).
 [3] Nariprasadrao P. // Journal of Catalysis. 1992.

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРОЛИЗА БОРОГИДРИДА НАТРИЯ С ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ МОДЕЛЮ АДсорбЦИИ/ДЕсорбЦИИ

Шабуня С.И., Минкина В.Г., Калинин В.И.

Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь, г. Минск. E-mail minkina@dnr.itmo.by.

В последнее время наблюдается повышенный интерес к процессу гидролиза борогидрида натрия (NaBH_4), связанный с поиском эффективных и безопасных источников водорода. Гидролиз растворов NaBH_4 является экзотермической реакцией, но протекает достаточно медленно. Чтобы достичь требуемой для технологического процесса скорости используются катализаторы. За последние годы опубликовано большое количество работ по каталитическому гидролизу NaBH_4 [1–2] и описанию данного процесса с помощью различных кинетических моделей для разбавленных растворов [3–4]. В то же время механизм каталитического гидролиза до конца не изучен и остается интересной областью исследований. При использовании катализатора ожидается, что увеличение его количества ведет к пропорциональному ускорению процесса, и одной из целей данной работы было проверить это утверждение. Для этого была проведена серия изотермических экспериментов в широком интервале количеств мелкодисперсного катализатора Co/TiO_2 . Представленное исследование ориентировано на изучение кинетических особенностей процесса каталитического гидролиза.

Характеристики катализатора, устройство герметичного реактора, и детали расчета степени гидролиза от времени по значениям давления в реакторе и температуры раствора подробно описаны в предыдущей работе [5]. Все эксперименты проводились с молярной концентрацией NaBH_4 равной $4.23 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$.

Гетерогенные реакции гидролиза протекают на адсорбированных поверхностью катализатора нейтральных частицах. Сохранение условия нейтральности адсорбированных частиц приводит к гипотезе, что в случае участия ионов адсорбируется некоторый комплекс, состоящий из двух ионов разного знака. В водных растворах NaBH_4 нейтральными являются молекулы воды и комплексы $\text{B}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}^+$. Для этих частиц в адсорбированном состоянии используем обозначения H_2O^s и $\text{B}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}^+{}^s$. Других нейтральных частиц в начале гидролиза в растворе нет. По мере образования конечного иона $\text{B}(\text{OH})_4^-$ будут образовываться и молекулы борной кислоты, которые также могут адсорбироваться, но они не могут участвовать в реакциях с образованием водорода, и их адсорбция не рассматривается.

Проведение экспериментов для изучения кинетических свойств катализатора сопряжено с выполнением двух противоречащих друг другу требований. С одной стороны, для исключения гомогенного фактора желательно использовать много катализатора, а чтобы исключить разогрев раствора желательно использовать малые количества катализатора. В работе представлен вариант обработки экспериментальных данных с вычитанием скорости гомогенного гидролиза из скорости каталитического эксперимента, чтобы получить скорость «чистого» гетерогенного процесса. Логика компенсации данных предполагает работу со скоростями генерации водорода в зависимости от степени гидролиза $Q_{H_2}(x)$, а не от времени.

Сопоставление данных гомогенного эксперимента с данными экспериментов с разным количеством катализатора показало, что во всех случаях гидролиз начинается в гомогенном режиме, т.е. гетерогенные реакции запускаются с запаздыванием (рис. 1).

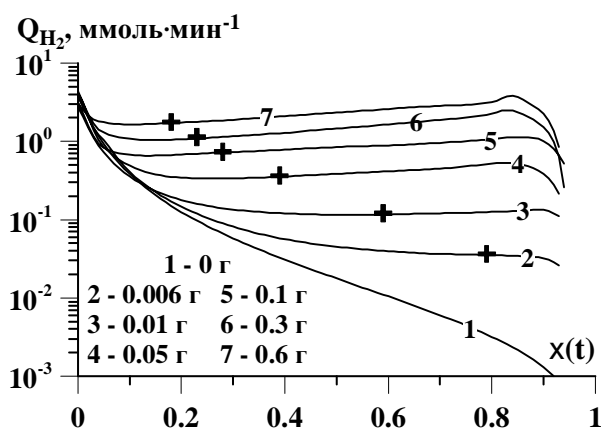


Рис. 1. Влияние количества катализатора на скорость гидролиза $NaBH_4$

Это означает, что начальный участок графика степени гидролиза нельзя обрабатывать по модели каталитического процесса. В случае исследуемого катализатора Co/TiO_2 , даже при его массе 0.6 г надо исключить участок данных $0 < x < 0.18$, чтобы рассматривать данные, как результат каталитического процесса. С уменьшением массы катализатора этот участок расширяется (рис. 1).

Для катализатора Co/TiO_2 наблюдается эффект роста удельной скорости генерации водорода с ростом x . Такой эффект в экспериментах по каталитическому гидролизу $NaBH_4$ проявляется достаточно редко, и мы не нашли в научной литературе обсуждения причин такого ускорения. Для анализа кинетики каталитического процесса была предложена двухкомпонентная модель адсорбции – молекул воды и комплекса $\{BH_4^-\cdot H^+\}^s$, и четыре варианта необратимых гетерогенных реакций с участием H_2O^s и $\{BH_4^-\cdot H^+\}^s$:



В результате сопоставления экспериментальных зависимостей скорости генерации водорода с аналитическими выражениями сделан вывод, что основная реакция гидролиза происходит при столкновении иона BH_4^- из раствора с адсорбированной молекулой воды. И эта реакция протекает в кинетическом режиме. Для объяснения наблюдаемого ускорения процесса с ростом X были выдвинуты две гипотезы. Первая связывала ускорение с уменьшением доли поверхности катализатора занятой адсорбированными комплексами в пользу доли адсорбированных молекул воды. Во второй гипотезе адсорбция однокомпонентная – только молекулы воды, а ускорение гидролиза связано с изменением потоков частиц, вызывающих адсорбцию и десорбцию молекул воды. Фундаментом второй гипотезы является модель гидратации ионов. В рамках этих двух моделей был получен наблюдаемый в экспериментах рост скорости и рассчитана энергия активации гетерогенной реакции в интервале температур 20–60 °С.

Как показали расчеты, во всех экспериментах обе модели хорошо аппроксимируют участок кинетических кривых с ростом скорости гидролиза. Дальнейшее развитие кинетической модели каталитического гидролиза требует расширения ее формулировки за счет кинетики комплексов $\{\text{BH}_4^- \cdot \text{H}^+\}$ и ионов OH^- . По результатам тестирования, уточненных таким образом моделей, можно будет сделать выбор в пользу одной из них. В список тестов необходимо включить эксперименты с водно-щелочными растворами с разным количеством NaOH , поскольку в них можно варьировать в широких пределах концентрацию ионов OH^- .

Литература

- [1] Brack P., Dann S.E., Wijayantha K.G.U. // Energy Science & Engineering. 2015. Vol. 3. Issue 3. P. 174–188.
- [2] Ruslan N., Yahya M.S., Siddique Md.N.I., Yengantiwar A.P. et al. // Crystals. 2022. Vol. 12. Issue 5. P. 1376–1390.
- [3] Retnamma R., Novais A.Q., Rangel C.M. // International Journal of Hydrogen Energy 2011. Vol. 36. Issue 16. P. 9772–9790.
- [4] Kaur A., Gangacharyulu D., Bajpai P.K. // Brazilian Journal of Chemical Engineering. 2019. Vol. 36. Issue 2. P. 929-939.
- [5] Minkina V.G., Shabunya S.I., Kalinin V.I., Martynenko V.V. // International Journal of Hydrogen Energy, 2022. Vol. 47. Issue 51. P. 21772–21781.

ГИДРОКОНВЕРСИЯ МЕТИЛПАЛЬМИТАТА В ПРИСУТСТВИИ НИКЕЛЬ-ФОСФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА КОМПОЗИТНЫХ Al₂O₃-SAPO-11 И Al₂O₃-ZSM-5 НОСИТЕЛЯХ

**Шаманаев И.В.¹, Власова Е.Н.¹, Пахарукова В.П.¹, Герасимов Е.Ю.¹,
Яковлев И.В.^{1,2}, Федоров А.Ю.¹, Бухтиярова Г.А.¹**

¹Институт катализа СО РАН, Россия, г. Новосибирск.

E-mail: i.v.shamanaev@catalysis.ru.

²Новосибирский государственный университет, Россия, г. Новосибирск.

Гидродеоксигенация (ГДО) таких возобновляемых источников как пищевые масла, животные жиры, отработанные фритюрные жиры и т.д. приводит к получению n-алканов. Этот процесс проводят при ~270–350 °С, ~3–7 МПа H₂, в присутствии гетерогенных катализаторов. Основные продукты превращения C₁₈ эфиров – это n-C₁₇ и n-C₁₈ алканы, для C₁₆ эфиров – это n-C₁₅ и n-C₁₆ алканы. Для получения высококачественных топлив необходима дальнейшая изомеризация и/или крекинг n-алканов. Сульфидные NiMoS/Al₂O₃ и CoMoS/Al₂O₃ катализаторы – являются основными системами для ГДО, которые применяются в промышленных процессах. В этих процессах присутствует стадия удаления серы после реактора ГДО и последующий реактор изомеризации, которую, вероятнее всего, проводят в присутствии катализаторов на основе благородных металлов [1]. Поэтому большое внимание исследователей уделяется разработке новых каталитических систем, не содержащих серы, и обладающих активностью в одностадийном процессе ГДО-гидроизомеризации и/или гидрокрекинга (гидроконверсия – ГК).

Фосфиды переходных металлов зарекомендовали себя в качестве активных систем в ГДО. Фосфиды Ni проявляют наибольшую активность в ГДО, однако к настоящему моменту нет исследований влияния предшественника активного компонента на свойства фосфидов Ni, нанесённых на композитные носители для ГК эфиров жирных кислот.

Целью данной работы было исследование Ni₂P/Al₂O₃-SAPO-11 и Ni₂P/Al₂O₃-ZSM-5 катализаторов, приготовленных с использованием предшественников с различной степенью окисления P: фосфатный (А), фосфитный (I) и гипофосфитный (Н). Активность катализаторов сравнивали в ГК модельного соединения – метилпальмитата (C₁₅H₃₁COOCH₃ – МП, Рис. 1).

Носители Al₂O₃-SAPO-11 (AS) и Al₂O₃-ZSM-5 (AZ) готовили методом смешения с последующей экструзией при помощи лабораторного шприца

с фильерой в виде трилистника размером 1,1–1,2 мм. В качестве пептизирующего агента использовали раствор азотной кислоты. Экструдаты сушили при 110 °С, а затем прокаливали при 550 °С в токе воздуха в течение 6 часов. Концентрация цеолита в прокаленном носителе составляла 30 масс. %.

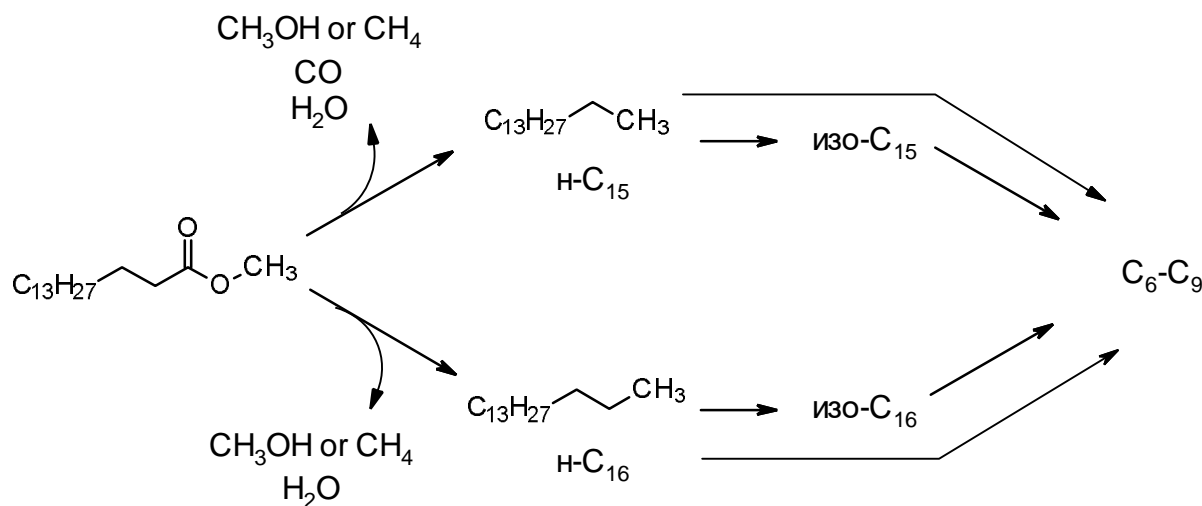


Рис. 1. Основные маршруты реакции ГК МП

Катализаторы готовили методом пропитки по влагоёмкости носителей растворами различных предшественников: фосфатный (А, $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ и $(NH_4)_2HPO_4$), фосфитный (І, $Ni(OH)_2$ и H_3PO_3) и гипофосфитный (Н, $Ni(CH_3COO)_2$ и H_3PO_2). Количество наносимых Ni и P подбиралось таким образом, чтобы в восстановленном катализаторе было ~ 7 масс. % Ni. Соотношение Ni/P в пропиточном растворе было 0,5. Образцы катализаторов были охарактеризованы методами химического анализа (АЭС-ИСП), низкотемпературной адсорбции N_2 , H_2 -ТПВ, NH_3 -ТПД, РФА, ПЭМ, ^{27}Al MAS ЯМР и РФЭС. ГК МП проводили в проточном каталитическом реакторе при 250–340 °С, 2 МПа, $H_2/сырьё = 600$ cm^3/cm^3 , $LHSV = 5.3$ $ч^{-1}$.

Метод H_2 -ТПВ показал, что процессы восстановления предшественников начинаются при различных температурах. Меньшая степень окисления Р способствует более низким температурам разложения предшественника и формирования фосфида. Это приводит к более узким распределениям частиц по размерам для образцов І и Н (по данным ПЭМ), а также к меньшему количеству фосфата алюминия (по данным ^{27}Al MAS ЯМР). Во всех катализаторах по данным РФА и ПЭМ образуется фаза Ni_2P .

Распределение продуктов ГК МП зависит от предшественника и носителя. При 340 °С катализаторы, нанесённые на носитель AS, позволяют получить n- и изо-алканы с селективностью по продуктам крекинга (C_6-C_9) менее 6 %. Образцы, нанесённые на AZ, проявляют при данных условиях высокую активность в крекинге – более 96 % продуктов – C_6-C_9 углеводо-

роды. Более низкие температуры ГК позволяют снизить количество продуктов крекинга, но селективность по изо-алканам на $\text{Ni}_2\text{P}/\text{AZ}$ катализаторах остаётся низкой – 3–5% при 290 °С.

Наибольшую селективность по изо-алканам (21% при 340 °С, Рис. 2) проявляет $\text{Ni}_2\text{P}/\text{AS H}$ образец. Образцы $\text{Ni}_2\text{P}/\text{AS A}$ и $\text{Ni}_2\text{P}/\text{AS I}$ показывают более низкую селективность по изо-алканам, что можно связать с различным распределением частиц по размерам, меньшим размером пор, и большим количеством фосфатов алюминия после восстановления катализаторов.

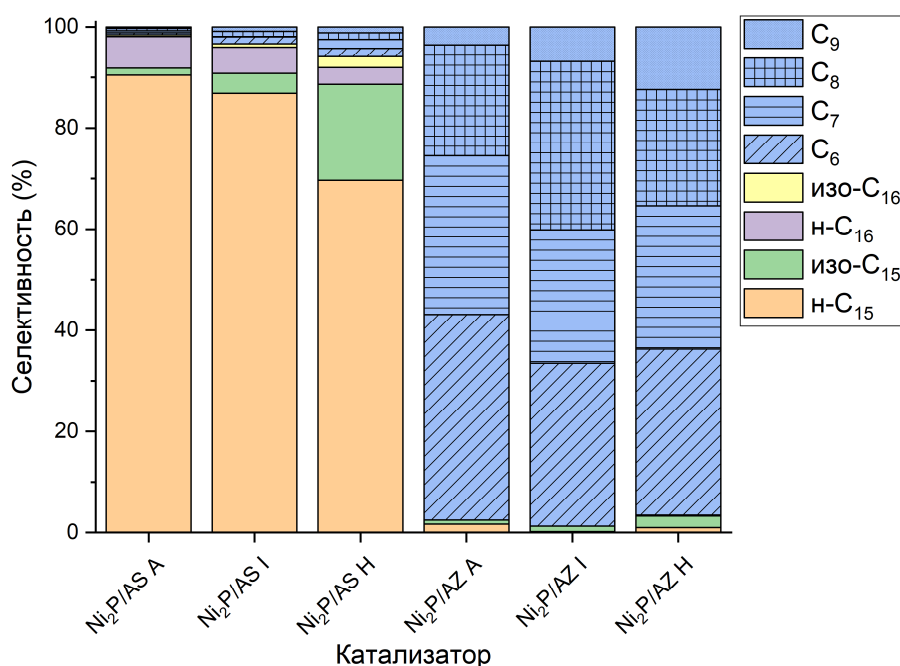


Рис. 2. Селективности продуктов ГК МП в присутствии $\text{Ni}_2\text{P}/\text{AS}$ и $\text{Ni}_2\text{P}/\text{AZ}$ катализаторов. $T = 340$ °С, $P = 2$ МПа, $\text{LHSV} = 5.3 \text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{сырьё} = 600 \text{ см}^3/\text{см}^3$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00371).

Литература

- [1] Yeletsky P.M., Kukushkin R.G., Yakovlev V.A., Chen B.H. // *Fuel*. 2020. V. 278. P. 118255.
- [2] Shinkevich K.S., Kukushkin R.G., Bulavchenko O.A., Zaikina O.O., Alekseeva M.V., Ruvinskiy P.S., Yakovlev V.A. // *Applied Catalysis A: General*. 2022. V. 644. P. 118801.
- [3] Shamanaev I.V., Shamanaeva I.A., Parkhomchuk E.V., Bukhtiyarova G.A. // *Catalysts*. 2022. V. 12. № 11. P. 1486.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ НОРБОРНАДИЕНА И НОРБОРНЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ Pd

Шамсиев Р.С., Флид В.Р.

*Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ
МИРЭА, РФ, г. Москва. E-mail: shamsiev.r@gmail.com.*

Норборнадиен (НБД), норборнен (НБН) и их производные находят применение в полимерной промышленности, медицине, сельском хозяйстве, микроэлектронике и в качестве конвертеров солнечной энергии. Наличие метиленового мостика приводит к значительному напряжению в молекулах НБД и НБН. В отличие от сопряженных диенов, двойные связи в молекуле НБД пространственно разделены. Тем не менее, НБН, при наличии в системе НБД, не вступает в реакцию гидрирования [1], что может объясняться более прочным связыванием НБД с активным центром катализатора. Детальную информацию о способах взаимодействия молекул НБД и НБН с поверхностью металла можно получить с помощью квантово-химического моделирования.

В настоящей работе проведено квантово-химическое моделирование адсорбции молекул НБН и НБД на гранях Pd(111) и Pd(100). Расчеты выполнены в рамках скалярно-релятивистского приближения метода функционала плотности (DFT). Использованы обменно-корреляционный функционал PBE и псевдопотенциал SBK с базисом 3z. В качестве модели поверхности палладия выбран кластер Pd₈₆ [2] (рис. 1), содержащий грани (111) и (100).

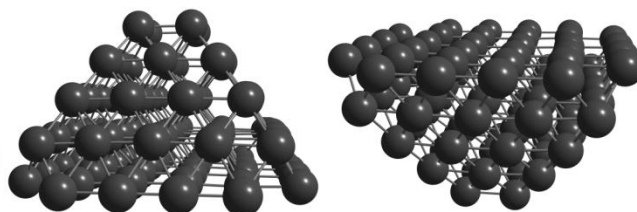


Рис. 1. Структура кластера Pd₈₆

Согласно расчетам, на поверхности Pd молекулы НБД и НБН адсорбируются несколькими возможными способами. Тип формирующегося адсорбционного комплекса зависит, в первую очередь, от ориентации молекул НБД и НБН при сближении с активным центром. Так, в случае эндоориентации во взаимодействии с атомами Pd всегда участвуют обе двойные связи молекулы НБД. При этом возможно образование 2 адсорбционных комплексов di-σ/di-σ и di-σ/π. Молекула НБН, имеющая только 1

двойную связь, адсорбируется при эндо-ориентации с образованием di- σ - и π -адсорбционных комплексов. В случае экзо-ориентации молекулы НБД и НБН координируются на Pd только одной двойной связью с образованием комплексов di- σ и π .

Вычисленные энергии адсорбции (ΔE_{ads}) находятся в диапазоне -9.5 – -48.4 ккал/моль. При этом для молекулы НБД предпочтительна эндо-адсорбция (di- σ /di- σ -эндо, $\Delta E_{\text{ads}} = -48.4$ ккал/моль), а для НБН – экзо-адсорбция (di- σ -экзо, $\Delta E_{\text{ads}} = -27.3$ ккал/моль). Интересно отметить, что значение ΔE_{ads} для эндо-адсорбции молекулы НБД более чем в 2 раза превышает (по модулю) аналогичную величину для НБН (di- σ -эндо, $\Delta E_{\text{ads}} = -20.8$ ккал/моль). В то же время выигрыш в энергии экзо-адсорбции молекулы НБД незначительный (~ 2.3 ккал/моль).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-73-00123.

Литература

- [1] Замалютин В.В., Кацман Е.А., Данюшевский В.Я., Флид В.Р., Подольский В.В., Рябов А.В. // Коорд. химия. 2021. Т. 47, № 10. С. 628–634.
- [2] Shamsiev R.S., Finkelshtein E.I. // Journal of Molecular Modeling. 2018. V. 24 (7). № 143. P. 1–8.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЯМИ КРЕМНИЯ И ФТОРА АЛЮМОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА

**Шамсуллин Д.Ф., Егорова С.Р., Ламберов А.А., Ермолаев Р.В.,
Курбангалеева А.З.**

Казанский федеральный университет, Россия, г. Казань.

E-mail: Danil797001@mail.ru.

Мономеры, получаемые дегидрированием низших C_4 - C_5 -парафинов в кипящем слое алюмохромового катализатора находят широкое применение при производстве синтетических каучуков (конечная продукция – шины, резина), волокон, высокооктановых добавок к топливу. Алюмохромовый катализатор представляет собой сложную систему, состоящую из носителя (γ - Al_2O_3), активного компонента (оксида хрома (III), промотора (K_2O) и различных модификаторов. Активность и селективность катализатора зависит от состояния активного компонента. В зависимости от усло-

вий получения в катализаторе формируется комплекс состояний хрома, отличающихся степенью окисления, дисперсностью, распределением в катализаторе (на поверхности или в объеме носителя).

Для улучшения физико-химических и каталитических свойств алюмохромовые катализаторы модифицируют, например, соединениями циркония, кремния, бора и др. Модифицирование катализаторов позволяет увеличить их активность и селективность и, как следствие, сократить нормы выбросов вредных веществ в атмосферу, повысить выход целевого продукта, снизить себестоимость мономеров, а также минимизировать износ технологического оборудования для их производства.

Целью работы являлось исследование влияния модифицирования соединениями кремния и фтора алюмохромового катализатора на состояние активного компонента и каталитические свойства в реакции дегидрирования изобутана в изобутилен.

Объектами исследования являлись исходные и модифицированные микросферические алюмохромовые катализаторы содержащие, % масс: $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 10,5$ $\text{K}_2\text{O} = 1,0$. Алюмохромовый катализатор синтезировали вакуумной пропиткой бемитного носителя растворами предшественников активного компонента, промотора и модифицирующих добавок (таблица 1).

Каталитические испытания проводили при температурах 570–590 °С в кипящем слое катализатора циклами реакция и регенерация по 40 и 30 мин соответственно. В качестве исходного сырья использовали изобутановую фракцию с содержанием изобутана 99,7 %.

Таблица 1. Каталитические свойства алюмохромовых катализаторов дегидрирования изобутана в изобутилен после 40 минут реакции дегидрирования (А – активность, С – селективность, К – конверсия)

Образец	Содержание модификаторов, % масс.		Температура дегидрирования изобутана								
			570 °С			580 °С			590 °С		
	SiO ₂	F*	А, %	С, %	К, %	А, %	С, %	К, %	А, %	С, %	К, %
К-0	–	–	48	87	55	49	86	57	51	85	60
К-1	0,23	0,45	50	89	56	51	88	58	51	86	59
К-2	0,40	0,90	51	90	57	54	88	60	52	87	60
К-3	0,68	1,35	50	90	55	51	88	58	52	87	60
К-4	0,90	1,80	44	91	49	47	90	52	49	88	55

Примечание. * В пересчете на элемент

С увеличением концентрации диоксида кремния до 0,40 % масс, фтора до 0,9 % масс активность и селективность катализатора возрастают на 3 %. С дальнейшим увеличением концентрации кремния и фтора активность катализатора снижается при росте селективности, замедлении по-

боковых реакций крекинга C_4 -углеводородов (рис. 1) и зауглероживания (рис. 2).

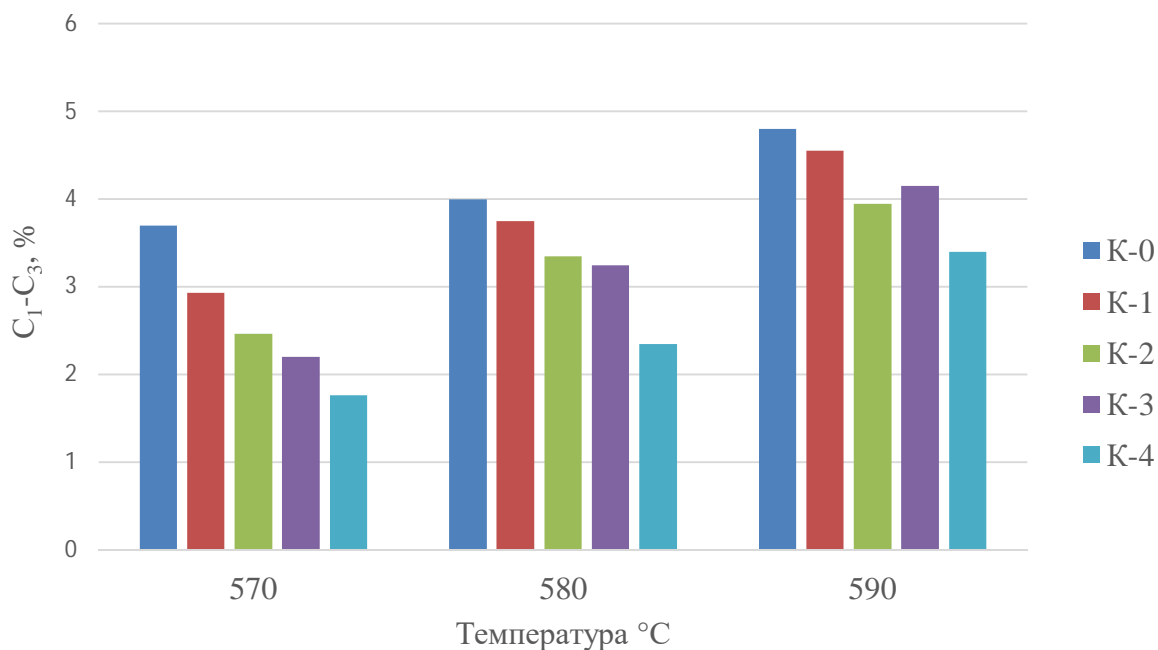


Рис. 1. Содержание углеводородов C_1-C_3 в контактном газе

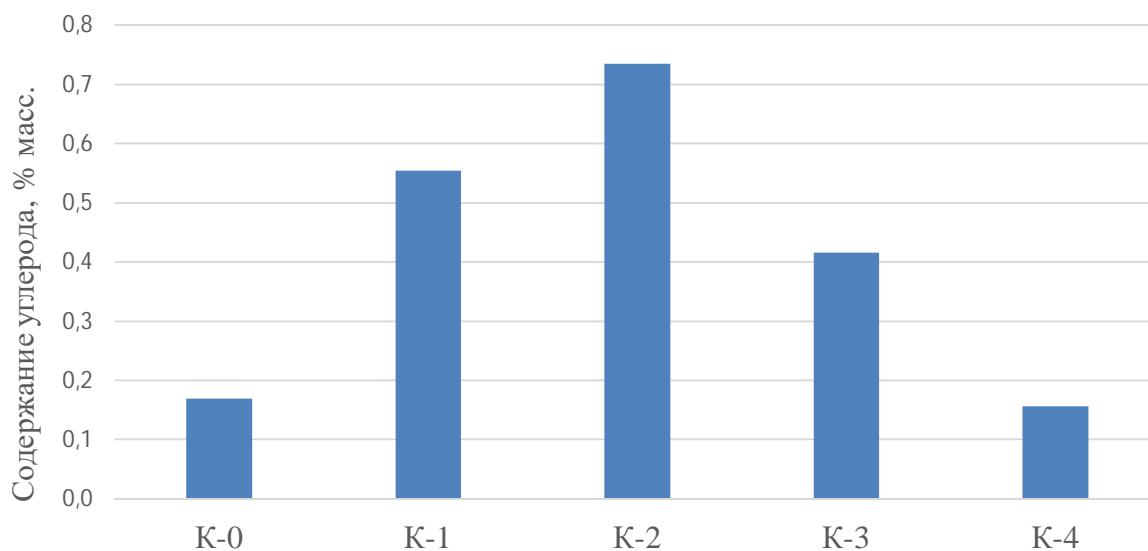


Рис. 2. Содержание углерода в катализаторах после реакции дегидрирования изобутана при $T = 590$ °C, % масс

«Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»)».

Литература

- [1] Бекмухамедов Г.Э. Модифицированный диоксидом кремния алюмохромовый катализатор дегидрирования изобутана: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук (13.05.15) / Бекмухамедов Гияз Эдуардович; КНИТУ. – Казань, 2015. – 198 с.
- [2] Егорова С.Р. Физико-химические основы синтеза микросферических алюмооксидных носителей в гидротермальных условиях для катализаторов кипящего слоя: диссертация и автореферат доктора Химических наук: 02.00.15 / Егорова Светлана Робертовна; ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет». – Казань, 2018. – 393 с.
- [3] Назимов Д.А. Исследование влияния структуры алюмооксидных носителей на активность и стабильность алюмохромовых катализаторов стационарного слоя в реакциях дегидрирования парафинов C₄: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук (16.12.20) / Назимов Даниил Андреевич; Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. – Новосибирск – 2020. – 133 с.

ИЗМЕНЕНИЕ ГИДРОФИЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ГЕНЕРАЦИИ ИМПУЛЬСНОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

Шарапов Н.А.¹, Лихарева Н.Д.², Ковалев А.Ю.³

¹Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана.
E-mail: nash1257@yandex.ru.

²Акционерное общество «Экспериментальный завод научного приборостроения со специальным конструкторским бюро Российской академии наук» (АО «ЭЗАН»).
E-mail: lihareva@ezan.ac.ru.

³Акционерное общество «Научно-исследовательский и конструкторский институт монтажной технологии – АТОМСТРОЙ» (АО «НИКИМТ-Атомстрой»). E-mail: senya.27.mail@gmail.com.

Полимерные и композиционные материалы являются высокоэффективными как в технологическом, потребительском, так и в экономическом плане. Они нашли широкое применение во многих отраслях промышленности, в том числе и в химической. Ввиду того, что рассматриваемые материалы характеризуются низкими значениями поверхностной энергии, плохо смачиваются растворителями, плохо склеиваются, имеют низкую адгезию к напыленным слоям металлов, сохраняется актуальность проблемы придания полимерным материалам адгезионных свойств к различным веществам без изменения полимерной структуры и исходных характеристик: прочности, взаимного трения между волокнами. Анализ литератур-

ных данных показал, что с целью решения поставленной задачи наиболее эффективным и перспективным методом является применение воздействия плазмы импульсного барьерного разряда. Данный способ обладает рядом таких преимуществ, как экологичность, возможность изменения свойств в широких пределах, обеспечение воздействия только на обрабатываемую поверхность.

Были проведены эксперименты действия импульсного барьерного разряда на воздухе при атмосферном давлении на поверхность полиамидной ткани, обладающей гидрофобными свойствами. Для генерации разряда применялась плоскопараллельная пара электродов, один из которых имеет диэлектрический слой. В качестве электрода использовалась стеклянная пластина с покрытием In-Sn, нанесенным методом магнетронного распыления. В данной системе разряд возбуждался серией последовательных импульсов высоковольтным импульсным генератором с регулируемой частотой повторения и длительностью импульсов.

При проведении серий экспериментов варьировалось время экспозиции в диапазоне от 10 до 60 секунд с шагом в 10 секунд. После обработки посредством смачивания поверхности ткани дистиллированной водой и измерения времени впитывания была проведена оценка результатов. Измерение времени производилось с момента нанесения первой капли до момента впитывания последней. На основе результатов исследований была определена зависимость времени впитывания воды тканью от времени, прошедшего с момента обработки, согласно которой непосредственно после воздействия образец быстро впитывал воду, а спустя 15 минут время впитывания незначительно увеличивалось. С течением времени скорость впитывания уменьшалась до полного восстановления исходных гидрофобных свойств.

Согласно полученным экспериментальным данным был сделан вывод об оптимальных параметрах разряда и геометрии разрядной системы, при которых обеспечивается достижение максимального эффекта гидрофильности при отсутствии структурных изменений ткани. С целью получения статистически достоверных значений был проведен ряд экспериментов, демонстрирующий воспроизводимость результатов.

Полученные данные свидетельствуют о высокой эффективности применения импульсного барьерного разряда в качестве способа обработки полимерных материалов с целью изменения гидрофильных свойств. Представленный способ может быть использован при проведении технического процесса покраски, склейки или иной обработки полимерных материалов.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДСОРБЦИИ 2-ХЛОР-4-НИТРОАНИЛИНА НА УГЛЕ ИЗ РАСТВОРОВ 2-ПРОПАНОЛА

Шаронов Н.Ю., Федорова А.А.

ФГБОУ ВО «ИГХТУ», 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7, РФ,

E-mail: sharonov@isuct.ru, fedorova@isuct.ru.

Закономерности адсорбции галогенпроизводных ароматических нитро-соединений представляют интерес как для развития теории адсорбции, так и раскрытия закономерностей гетерогенно-каталитических процессов синтеза нитро- и аминопроизводных.

В работе проведено изучение адсорбции 2-хлор-4-нитроанилина на активном угле марки АРД из раствора 2-пропанола при температурах 293 и 313 К. Равновесные концентрации определялись фотометрическим методом на спектрофотометре марки «LEKI SS 2110 UV» в количественном режиме. На рис. 1 и 2 приведены экспериментальные изотермы и зависимости изостерических теплот от величины адсорбции.

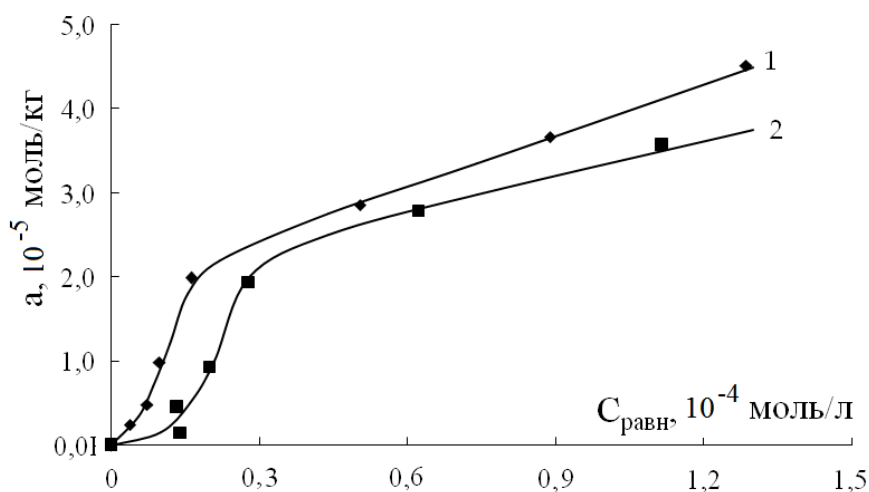


Рис.1 Изотермы адсорбции 2-хлор-4-нитроанилина из 2-пропанола на активном угле при T, К: 1 – 293; 2 – 313

Из рис. 1 и 2 следует, что теплоты адсорбции адсорбата зависят от степени заполнения поверхности адсорбента. Изотермы адсорбции относятся к типу 2S в соответствии с классификацией Гильса [1]. Данный тип изотерм реализуется в случае, если адсорбат связывается на межфазной поверхности в виде кластеров или цепей, интенсивность взаимодействий адсорбат—адсорбат высока, а адсорбционные способности растворителя и адсорбата имеют сравнимые значения. Таким образом, закономерности ад-

сорбции 2-хлор-4-нитроанилина из растворов 2-пропанола на угле АД имеют сложный характер.

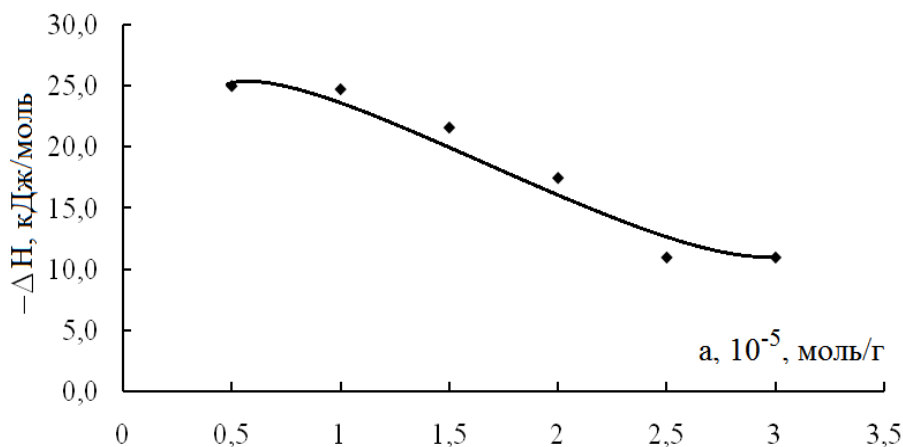


Рис.2. Изостерические теплоты адсорбции 2-хлор-4-нитроанилина

Литература

- [1] Giles C. N. A., Smith D., Huitson A. // J. Colloid and Interface Sci. 1974. V. 47. № 3. P. 755–765.

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА БАЗЕ НЕБЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (Fe, Cu, Ni) ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ И КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Шестеркина А.А.^{1,3}, Стрекалова А.Б.¹, Журавлева В.С.^{1,2}, Кустов Л.М.^{1,3}

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Россия, г. Москва.
E-mail: anastasiia.strelkova@mail.ru.

²РТУ МИРЭА, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова.

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Исследование и получение высокоэффективных каталитических наночастиц на базе неблагородных металлов (Fe, Cu, Ni) как без содержания благородных металлов, так и с ультранизким содержанием благородного металла для реакций селективного гидрирования биодоступных молекул и в процессах тонкой химии с целью получения продуктов с добавленной стоимостью является одним из приоритетных направлений в гетерогенном катализе.

В ходе научной работы были разработаны каталитические системы на основе наночастиц Fe, Cu, Ni (оксидные и филлосиликатные структуры), а также биметаллических наночастиц Fe-Cu, Fe-Pd, Fe-Pt, Cu-Pt и др. как с использованием усовершенствованных традиционных методик синтеза, так и в условиях СВЧ-активации и редокс-методом. С применением комплекса физико-химических методов (РФЭС, DRIFTS-CO, ПЭМ, ТПВ-Н₂, адсорбция-десорбция N₂) изучен процесс формирования активных фаз в катализаторах на носителях SiO₂, CeO₂-ZrO₂, Al₂O₃. Разработанные Fe-Pd катализаторы для процессов селективного гидрирования С≡С связи значительно превосходят по своим каталитическим свойствам Pd/SiO₂, а также являются хорошей альтернативой промышленному катализатору Линдлара при проведении реакции при 20 °С и атм. давлении H₂.

Впервые были получены уникальные высокоэффективные гибридные FeO_x/Pd/SiO₂ каталитические системы с содержанием палладия 1 масс. %, когда оксид одного металла селективно наносится на нанесённые наночастицы второго металла посредством поверхностной редокс-реакции. Полученные каталитические системы с сильным контактным взаимодействием двух фаз металлов показали высокую каталитическую активность и селективность (выше 95 %) при полной конверсии в реакции селективного гидрирования диметилэтинилкарбинола (ДМЭК) до диметилвинилкарбинола (ДМВК), превышающие свойства коммерческих катализаторов гидрирования и немодифицированного монометаллического катализатора 1%Pd/SiO₂. Образование целевого продукта ДМВК с выходом 95 % достигается всего за 6 минут проведения реакции при комнатной температуре и атмосферном давлении водорода.

Впервые получена биметаллическая система на базе наночастиц Cu⁰ (Cu⁺)/SiO₂, декорированная наночастицами Pd⁰, путем электрохимического осаждения. Показано, что синергетическое взаимодействие между фазами CuO_x и Pd в биметаллическом образце Pd/CuO_x/SiO₂ позволяет достичь высокой селективности образования ДМВК 93% при полной конверсии ДМЭК за 12 минут проведения реакции при комнатной температуре и атмосферном давлении, что значительно превосходило каталитические свойства биметаллического образца, полученного методом совместной пропитки, и монометаллического палладиевого катализатора-сравнения. Катализатор Pd/CuO_x/SiO₂ является высокоэффективным в гидрировании бензальдегида с количественным выходом бензилового спирта всего за 1 час проведения процесса.

Биметаллические катализаторы на базе филлосиликатов меди и никеля, допированные небольшими добавками платины, проявили хорошую каталитическую активность в жидкофазном гидрировании ряда непредельных соединений в соответствующие алкены молекулярным водородом в относительно мягких условиях (90–120 °С, 1–1,5 Н₂). Полная конверсия фенил-ацетилена и его производных достигалась за 1 час с селективностью обра-

зования С=C связи до 70 %. Модифицирование филлосиликатов меди и никеля добавками благородного металла позволило снизить время достижения полной конверсии почти в 2 раза с селективностью образования С=C связи 85 % и выше. Разработанные минералоподобные катализаторы на базе неблагородного металла, а также простая и воспроизводимая методика их получения, имеют большие перспективы для промышленного применения.

Одним из важных достижений настоящей работы является разработка эффективных наноструктурированных 5Fe-5Cu/Al₂O₃ катализаторов, в которых полностью удалось отказаться от традиционных для катализа металлов платиновой группы в пользу дешевых и доступных неблагородных переходных металлов. Сильное контактное взаимодействие между фазами Fe₂O₃ и Cu^{δ+} в биметаллическом образце позволяет проводить гидрирование при 110 °С и 1.3 МПа Н₂ с высокой селективностью образования ДМВК 93 % при полной конверсии ДМЭК.

Благодаря новым подходам к синтезу катализаторов на базе доступных неблагородных металлов, созданы оригинальные и универсальные каталитические системы, работающие в восстановительной среде и обеспечивающие «мягкие» условиях проведения процессов. Практическая ценность результатов проведенного исследования заключается в возможности использования полученных результатов при разработке промышленных технологических решений, направленных на создание экологически чистых процессов эффективной переработки биосырья, использование разработанных подходов в тонкой химической технологии и нефтехимии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта РНФ № 23-73-30007.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЦИКЛОАЛКАНОВ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

**Шишилов О.Н.¹, Данюшевский В.Я.¹, Флид В.Р.¹,
Гусейн-заде С.Н.¹, Ахмадуллина Н.С.²**

¹МИРЭА – Российский технологический университет, Россия, г. Москва.
E-mail: oshishilov@gmail.com.

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Россия,
г. Москва. E-mail: nakhtadullina@mail.ru.

Дегидрирование циклоалканов является одной из ключевых стадий процессов первичной нефтепереработке – прежде всего риформинга. Это основной метод крупнотоннажного синтеза ароматических углеводородов

широкого ряда, который, с одной стороны, хорошо разработан, с другой по-прежнему имеет ряд нерешенных проблем, к которым можно отнести:

- 1) протекание побочных процессов дециклизации, изомеризации, неполного дегидрирования и т.п.;
- 2) высокие рабочие температуры;
- 3) отравление и деградация катализаторов.

Эти проблемы особенно остро встают в связи с развитием нового направления применения циклоалканов как жидких органических носителей водорода.

Водород является идеальным топливом для чистой энергетики, заменяя традиционное углеводородное сырье, благодаря высокой удельной энергоёмкости – 141,6 МДж/кг, что в три раза выше, чем у бензина, и отсутствию побочных продуктов сгорания кроме воды. Однако применение водорода осложнено, в первую очередь, трудностью его эффективного хранения и транспортировки, которые на сегодняшний день основаны преимущественно на технологиях сжатия и сжижения, что приводит к проблемам с безопасностью, низкой плотности хранения, а также потерям при выкипании и др. Привлекательной альтернативой является хранение водорода в химически связанном виде с использованием так называемых жидких органических носителей водорода (ЖОНВ). ЖОНВ состоят из пар органических соединений с низким и высоким содержанием водорода, которые связывают и отдают водород путем гидрирования и дегидрирования. Большое внимание исследователей привлекают циклоалканы и ароматические соединения с одним или несколькими шестичленными циклами. Эти соединения стабильны, обладают высокой емкостью хранения (от 6 до 7 масс. % H_2) и могут подвергаться дегидрированию/регидрированию в относительно мягких условиях [1, 2].

Промышленные гетерогенные катализаторы на основе платины широко используются в нефтепереработке, в частности, в процессах риформинга [3, 4], поэтому катализаторы именно этого типа рассматриваются в качестве наиболее перспективных для применения в циклах дегидрирования/регидрирования [5]. В частности, корпорация Chiyoda успешно применила катализатор на основе сульфатированной платины (S-Pt/ Al_2O_3) в цикле дегидрирования/регидрирования метилциклогексана (МЦГ)/толуола и продемонстрировала ее осуществимость и преимущества для хранения и транспортировки водорода [6]. Разработанная технология получила название «SPERA Hydrogen© System» (рис. 1) [7].

С точки зрения химической технологии система, разработанная компанией Chiyoda, имеет два ключевых процесса: гидрирование толуола и дегидрирование метилциклогексана (МЦГ). Оба процесса являются каталитическими, гидрирование толуола изучено значительно лучше, в то время как подбор катализаторов и условий реакции дегидрирования МЦГ остаёт-

ся актуальной задачей. Известно, что указанная реакция эффективно протекает в условиях, аналогичных условиям риформинга [3].

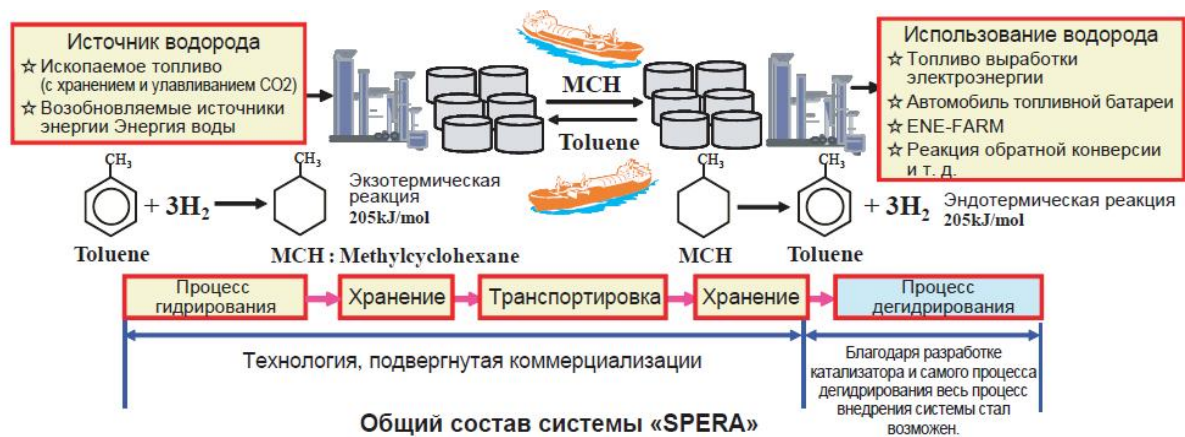


Рисунок 1. Система SPERA компании Chiyoda Corporation

Нами был изучен широкий ряд катализаторов типа М/носитель в реакции дегидрирования МЦГ. Определялась конверсия и селективность процесса в зависимости от температуры (250–400 °С), соотношения водород/МЦГ и типа используемого катализатора. В качестве активного компонента катализатора использовались Ni, Pd, Pt, Re, Pt-Ni и Pt-Re. Используемые носители включали γ -Al₂O₃, TiO₂, КСКГ и сибунит.

Показано, что на всех использованных катализаторах дегидрирование МЦГ протекает преимущественно с высокой селективностью (выше 90 %), среди побочных направлений реакции преобладает образование бензола и метана. Селективность является ключевым показателем, поскольку использование в энергетике предъявляет высокие требования к чистоте получаемого водорода. Наибольшая селективность обеспечивалась катализаторами на основе палладия (> 98 %) и платины (> 96 %), нанесенных на экструдированный γ -Al₂O₃. При этом катализаторы на основе платины обеспечивали более высокую конверсию – до > 99 %, в то время как максимально достигаемая конверсия для катализаторов на основе палладия составила 91 % для образца катализатора ПК-25. Как максимальная конверсия, так и селективность достигались при температуре 400 °С. Для катализатора ПК-25 конверсия и селективность монотонно росли в интервале температур 250–400 °С, в то время как для катализаторов на основе платины наблюдался рост конверсии, а селективность оставалась практически постоянной. В дальнейшем исследования были сосредоточены на катализаторах на основе платины и их производных – биметаллических катализаторах.

Оптимальное содержание платины, согласно полученным данным, составило 1 масс. %, однако поскольку такое содержание делает катализатор достаточно дорогим, была изучена возможность частичной замены плати-

ны на Ni или Re с одновременным снижением общего содержания металла. Добавка Ni в количестве 25 масс. % от Pt позволила снизить загрузку платины относительно носителя до 0.5 масс. % с сохранением конверсии и селективности в идентичных условиях, в то время как замена 50 % Pt на Re, напротив, приводила к падению как конверсии, так и селективности.

Таким образом, наиболее перспективной представляется разработка катализаторов дегидрирования МЦГ на основе биметаллических систем платина-никель с преобладанием платины. Такие системы способны обеспечить как высокую конверсию, так и селективность, при этом наши исследования показали, что они также мало чувствительны к варьированию соотношения МЦГ:водород и объемной скорости подачи сырья в достаточно широких ($\pm 50\%$) пределах.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда – проект № 23-73-00123.

Литература

- [1] Preuster P., Papp C., Wasserscheid P. // *Accounts of Chemical Research*. 2017. V. 50. Is. 1. P. 74–85.
- [2] Modisha P.M., Ouma C.N.M., Garidzirai R., Wasserscheid P., Bessarabov D. // *Energy Fuels*. 2019. V. 33. Is. 4. P. 2778–2796.
- [3] Zhang C. // *Frontiers in Chemistry*. 2022. V. 10. P. 962587.
- [4] Solowey D.P., Mane M.V., Kurogi T., Carroll P.J., Manor B.C., Baik M.-H., Mindiola D.J. // *Nature Chemistry*. 2017. V. 9. P. 1126–1132.
- [5] Usman M.R., Alotaibi F.M., Aslam R. // *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*. 2015. V. 40. Is. 4. P. 353–366.
- [6] Okada Y., Sasaki E., Watanabe E., Hyodo S., Nishijima H. // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2006. V. 31. Is. 10. P. 1348–1356.
- [7] Hydrogen Storage and Transportation System by Organic Chemical Hydride – SPERA Hydrogen® System // JASE-W Japanese Smart Energy Products & Technologies. <http://www.jase-w.eccj.or.jp/technologies/pdf/factory/F-02.pdf>.

ПЕРСПЕКТИВНЫЙ КАТАЛИЗАТОР СЖИГАНИЯ НИЗКОСОРТНЫХ И НЕКОНДИЦИОННЫХ ТОПЛИВ

Шуляка С.Е., Сеницин С.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, г. Москва. E-mail: shuliaka.s.e@mustr.ru.

Одной из задач современной энергетической политики России является увеличение доли использования местных и возобновляемых энергоресурсов с одновременным повышением эффективности используемых технологий и топочного оборудования сжигания таких топлив. В центральных об-

ластях России использование в региональной энергетике местных низкосортных и некондиционных топлив позволило бы снизить тарифы на тепловую и электрическую энергию. Большое количество НПЗ, автотранспорта и промышленных предприятий могут снабжать региональные и локальные энергоустановки отходами нефтепереработки, нефтяными шламами, отработанными маслами и смазочными составами и прочими отходами.

Согласно существующим статистическим данным, от 3 до 5 % всей добываемой в мире нефти уходит в отходы нефтепереработки и нефтедобычи [1], что составляет более 60 млн. т отходов в год [2]. В Российской Федерации ежегодно образуется более 3 млн. т нефтяных шламов и от 220 до 250 тыс. т кислых гудронов. Весомый вклад в образование отходов вносят нефтедобыча (~1 млн. т), нефтепереработка (~0,7 млн т), нефтяные терминалы (~0,3 млн. т), а также другие источники, такие как: транспорт, аэропорты, морские порты, машиностроительные заводы (~0,5 млн. т). На металлургических заводах образуется 0,86 т нефтяного шлама, содержащего до 8 % масс. оксидов железа, на 1000 т стального проката [3].

Разброс состава и физико-химических свойств нефтесодержащих отходов весьма широк и зависит от многих факторов, но основными компонентами являются углеводороды, вода и минеральные примеси.

Отходы переработки нефти, отработанные масла и другие тяжелые и некондиционные нефтепродукты являются ценным энергоресурсом для электростанций НПЗ. Отличительной особенностью таких топлив является повышенная зольность и низкая температура плавления золы, что приводит к образованию шлаковых агломератов, снижает эффективность и надежность котельного оборудования. Причиной невостребованности этих топлив является отсутствие энергоэффективных и экологически безопасных технологий сжигания.

Традиционные энерготехнологические установки основаны на высокотемпературном (обычно 1200°–1600 °С) факельном сжигании топлив, поэтому можно констатировать, что современная энергетика – один из основных источников загрязнения атмосферы теплом и вредными веществами. В России эксплуатируются сотни тысяч мелких котельных, использующих топливо малоэффективно и с большими выбросами токсичных веществ. Сложившееся положение усугубляется развитием в городах локального теплоснабжения. При этом переход в «малой» энергетике с традиционных топлив на доступные низкосортные топлива и отходы не должен означать возвращения к традиционным технологиям сжигания. На современном этапе развития региональной энергетике в основе целеполагания лежит решение двух приоритетных задач: высокая энергоэффективность и природосбережение как принцип работы. В связи с этим разработка эффективной технологии сжигания низкосортных и некондиционных топлив по-прежнему остается актуальной научно-практической задачей,

имеющей большое значение для регионов со значительными объемами образования техногенных отходов.

Анализ научно-технической и патентной литературы и большой опыт, накопленный авторами в области каталитических технологий сжигания топлив и экологического катализа, позволили предложить перспективные оксидные катализаторы сжигания топлив в спутном потоке и кипящем слое катализатора.

Авторами предложены катализаторы на основе оксидов переходных металлов, которые можно производить непосредственно в регионах использования на базе местного сырья. Основным компонентом может стать зола уноса местных ТЭС и котельных, а также металлургические шлаки и другие ресурсы. Отработанные методы синтеза обеспечивают формирование порошка катализатора с преобладающей фракцией 50–100 мкм, что позволяет использовать катализатор без дополнительной обработки. В работе использовался катализатор состава Fe-Mn-O. По данным РФА, установлен состав образцов: это твердый раствор магнетита Fe_3O_4 в маггемите ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) с примесью феррита марганца MnFe_2O_4 [4].

Многочисленные исследования, проведенные к настоящему времени, показали, что сжигание в условиях умеренной химической неполноты сгорания при нахождении в разрешенных пределах концентрации монооксида углерода является эффективным режимом с экономией топлива, максимально возможным КПД энергоустановки и снижением образования NO_x на 30–40 %.

Проведенные исследования доказали эффективность применения технологии каталитического сжигания в потоке катализатора. Данный метод позволяет не только сжигать широкий спектр топлив и получать низкие выбросы оксидов азота и серы, но и предоставляет возможность развития технологий сжигания твердых топлив, промышленных и коммунальных отходов. Модернизация энергоагрегатов малой мощности по технологии каталитического сжигания может стать одним из новых направлений повышения эффективности теплоснабжения с использованием некондиционных, низкокалорийных, низкосортных топлив.

Литература

- [1] Энергетическая стратегия России до 2020 года: утверждена распоряжением Правительства РФ от 28 августа 2003 года № 1234-р. 2003. С. 103.
- [2] Хаустов А.П., Редина М.М. Экологические проблемы оценки образования нефтешламов при авариях // Экологический вестник России. 2011. № 8. С. 34–37.
- [3] Шлапаков А.В. Утилизация нефтешлама в Венесуэле // Экология производства. 2012. № 7. С. 81–85.
- [4] Петров А.Ю., Синицин С.А., Ванчури В.И., Нефёдова Н.В., Куликов В.П. Повышение эффективности дожига токсичных компонентов отдувочных и дымовых газов на формованных оксидных катализаторах. // Технологии нефти и газа (Научно-технологический журнал). 2018. № 4 (117). С. 26–32.

АДСОРБЦИЯ ГЛОБУЛЯРНЫХ БЕЛКОВ ПОРИСТЫМИ КРЕМНЕЗЕМАМИ

Эльтеков А. Ю., Эльтеков Ю.А

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Российская федерация, г. Москва, E-mail: a.eltekov@gmail.com.*

В настоящее время большое внимание уделяется фундаментальным исследованиям взаимодействий макромолекул белков с твердыми телами. Исследование взаимодействий макромолекул белков с поверхностями пористых и высокодисперсных твердых тел является актуальным не только для развития теории, но необходимо для разработки технологических процессов в медицине и биохимии. Например, в медицине актуальным является предотвращение адсорбции на внутренних стенках кровеносных сосудов «вредных» белков крови, отложения которых приводят к закупорке кровеносных сосудов. Один из методов борьбы с этим явлением включает процесс активной преимущественной адсорбции макромолекул альбумина, способствующих вытеснению (десорбции) с внутренней поверхности сосудов макромолекул «вредных» белков – гамма-глобулина и фибриногена.

В настоящем сообщении приведены результаты изучения адсорбция макромолекул глобулярных белков – альбумина сыворотки быка и гамма-глобулина из водных растворов при 293 К нанопористыми кремнеземными адсорбентами. Получены зависимости максимальной величины адсорбции альбумина и гамма-глобулина из водных растворов от размера нанопор кремнеземного адсорбента. На основе этих зависимостей определены размеры макромолекулярных белковых структур, формирующихся в процессе адсорбции. При оценке толщины адсорбционного слоя были сделаны предположения, что максимальная величина адсорбции белка соответствует образованию монослоя адсорбированных белковых макромолекул, и, что монослой практически не содержит молекул воды. В поле адсорбционных сил происходит развертывание белковых макромолекул и переход от глобулярной структуры к шайбоподобной. Рассчитанная с учетом вышеприведенных допущений толщина адсорбционного монослоя белка может считаться минимальной и составляет, приблизительно, 1.2–1.5 нм. Обсуждены особенности поведения макромолекул глобулярных белков в нанопорах кремнеземов.

Литература

- [1] Эльтекова Н.А., Соколова Н.П., Горбунов А.М., Эльтеков А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2013. Т. 49. С. 397–402.
- [2] Eltekov A.Yu., // Сорбционные и хроматографические процессы, 2015. Т. 15. С. 456–463.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ПРИМЕНЕНИЕ АДСОРБЕНТА СБА-15

Эльтеков А.Ю., Буряк А.К.

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Российская федерация, г. Москва, E-mail: a.eltekov@gmail.com.*

В данной работе был синтезирован и изучен микрокристаллический мезопористый кремнеземный адсорбент СБА-15, отличающийся от традиционных кремнеземных адсорбентов высокой адсорбционной активностью, значительным объемом пор и их узким распределением по размерам.

Полученный адсорбент был изучен методами низкотемпературной адсорбции азота, электронной микроскопии, дифракции рентгеновских лучей и адсорбции из растворов. По данным низкотемпературной адсорбции азота методом БЭТ была рассчитана удельная поверхность, равная $850 \text{ м}^2/\text{г}$, с применением уравнения Кельвина определены суммарный объем пор, равный $1.05 \text{ см}^3/\text{г}$ и распределение объема мезопор по их радиусам (3.3 нм). По данным дифракции рентгеновских лучей оценен параметр кристаллической решетки $d = 5.8 \text{ нм}$. Электронные микроскопические снимки указывают на кубическую форму 5 мкм кристаллов адсорбента СБА-15.

Адсорбционные свойства синтезированного адсорбента СБА-15 были оценены по изотермам адсорбции неионогенных ПАВ из водных растворов при температуре 298 и 318 К. Показано, что в начальной области равновесных концентраций изотермы адсорбции ПАВ, практически, линейны, что позволяет рассчитать значения констант Генри и изменения свободной энергии и энтальпии в процессе адсорбции. В области равновесных концентраций ПАВ близких к критической концентрации мицеллообразования изотермы адсорбции резко возрастают, и при концентрациях, равных 0.9 ККМ, достигают максимальных значений. Предполагается, что процесс адсорбции неионогенных ПАВ из водных растворов на гидрофильной поверхности мезопор СБА-15 протекает в две стадии: первая характеризует адсорбцию молекул ПАВ с отрицательной энтальпией, вторая характеризует образование слоев ПАВ внутри мезопор адсорбента (процесс объемного заполнения мезопор).

Литература

- [1] Eltekov A., Findenegg G. H. // J. Chromatogr. A. 2007. V. 1150. P. 236–240.
- [2] Eltekov A.Yu. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. С. 456–463.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СЛОЖНООКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Me}_{0,05}\text{O}_{2-\Delta}$, ГДЕ Me – La, Nd, НО В РЕАКЦИИ ГЛУБОКОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Юн Э.А., Боброва М.С., Либерман Е.Ю., Клеусов Б.С., Конькова Т.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, г. Москва.

АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита “НИИграфит”», Россия, г. Москва.

Сложнооксидные композиции, содержащие d- и f- элементы, широко применяются в области экологического катализа, в частности для создания на их основе высокоэффективных катализаторов глубокой конверсии метана. В связи с этим актуальным направлением является синтез и исследование структурных, текстурных характеристик, каталитической активности многокомпонентных флюоритоподобных церийсодержащих систем, которые образуются в результате модифицирования диоксида церия ионами d- и f-элементов. При этом происходит образование дефектов, анионных вакансий, что сопровождается увеличением мобильности решеточного кислорода, образованием ионов Ce^{+3} и, как следствие, ростом каталитической активности. Несмотря на проведенные обширные исследования остаются открытыми вопросы о влиянии природы ионов-допантов на дисперсные, текстурные характеристики и каталитическую активность многокомпонентных церийсодержащих твердых растворов.

Целью данной работы являлся синтез сложнооксидных флюоритоподобных композиций $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Me}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$, где Me – La, Nd, Ho и исследование их каталитической активности в реакции глубокой конверсии метана.

Синтез сложнооксидных композиций $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Me}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$, где Me – La, Nd, Ho проводили методом соосаждения компонентов в водной и водно-органической среде. Для получения исходного раствора солей $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, ZrOCl_2 , $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$, концентрация которых составляла 0,5 моль/л, проводили их смешивание в заданном стехиометрическом соотношении в соответствии с условиями эксперимента. Осаждение проводили раствором гидроксида аммония (9,5 моль/л) при pH 10–11. Полученный осадок подвергали старению под слоем маточного раствора в течение 30 минут, фильтровали под вакуумом. Образец сушили при 80 °С в течение 6 часов, затем прокаливали при температуре 550 °С в течение 2 часов.

Элементный состав образцов определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФЛА) с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализатора INCA ENERGY+ («Oxford Instruments», Ве-

ликобритания) в Центре коллективного пользования Д.И. Менделеева. Рентгеновскую дифракцию проводили на порошковом дифрактометре D2 Phazer с использованием медного излучения ($\lambda = 0,15418$ нм). Обработка данных проводилась с помощью программы EVA и TOPAS. Размер кристаллитов рассчитывали по формуле Селякова-Шерера. Удельную поверхность ($S_{уд}$) и общий объем пор (V_{Σ}) определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе NOVA 1200e (“Quantachrome”, США).

Каталитическую активность образцов в реакции глубокой конверсии метана определяли проточным методом. Навеску катализатора массой 1 г. смешивали с кварцем и помещали в U-образный кварцевый реактор и пропускали через него модельную смесь: CH_4 – 1 об. %; O_2 – 8 об. %; N_2 – баланс (ОАО “Линде Газ Рус”). Эксперименты проводили при скорости газовой смеси 60 мл/мин в интервале температур от 20 до 700 °С. Концентрацию компонентов газовой смеси (O_2 , N_2 , CH_4) определяли на газовом хроматографе CHROM-5 («CHROM», Чехия). Для оценки активности катализаторов применяли температуры 50 %-ной и 90 %-ной конверсии CH_4 .

Исследования синтезированных образцов, проведенные методом рентгеновской дифракции, показали наличие одной фазы – диоксида церия. По данным элементного анализа соотношение компонентов Ce:Zr:La, Ce:Zr:Nd, Ce:Zr:Ho составляет 9:0,5:0,5, что соответствует заданному условиям эксперимента. Параметр решетки синтезированных образцов составляет: $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{La}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ – 5,410 Å, $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Nd}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ – 5,405 Å и $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ – 5,401 Å. Таким образом, наблюдается уменьшение величины параметра решетки в ряду $\text{La} \rightarrow \text{Nd} \rightarrow \text{Ho}$ относительно чистого диоксида церия ($a = 5,412$ Å), что обусловлено инкорпорированием ионов Zr^{+4} (0,82 Å по Белову-Бокию) и Ho^{+3} (0,86 Å), имеющих меньший ионный радиус по сравнению с ионом Ce^{+4} (0,88 Å). Ионный радиус редкоземельных допантов составляет La^{+3} – 1,04 Å, Nd^{+3} – 0,99 Å, также следует учесть, что в результате гетеровалентного допирования происходит образование большого количества анионных вакансий и появление ионов Ce^{+3} (1,02 Å), что в свою очередь приводит к увеличению параметра. Размер кристаллитов синтезированных образцов составляет 9–11 нм.

При исследовании морфологии синтезированного образца $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{La}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ установлено, что проведение синтеза с использованием водно-органической среды, приводит к формированию более дисперсной системы. Так, для материалов, полученных в водной среде, характерно образование сильно агломерированной структуры. Удельная поверхность составляет 52,6 м²/г. В то время как проведение осаждения в водно-органической среде приводит к образованию более дисперсной системы. Средний размер агломератов составляет порядка 0,5 мкм, удельная поверхность – 82,8 м²/г. Полученный результат демонстрирует целесообразность использования водно-органической среды на стадии получения прекурсоров.

Из результатов исследования каталитической активности синтезированных композиций, представленных на рис. 1, следует наличие корреляции между температурой 50%-ной конверсии метана и природой редкоземельного допанта. Так, наиболее активным является образец $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{La}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ (кривая 1, рис. 1), наименее активный – $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ (кривая 3, рис. 1).

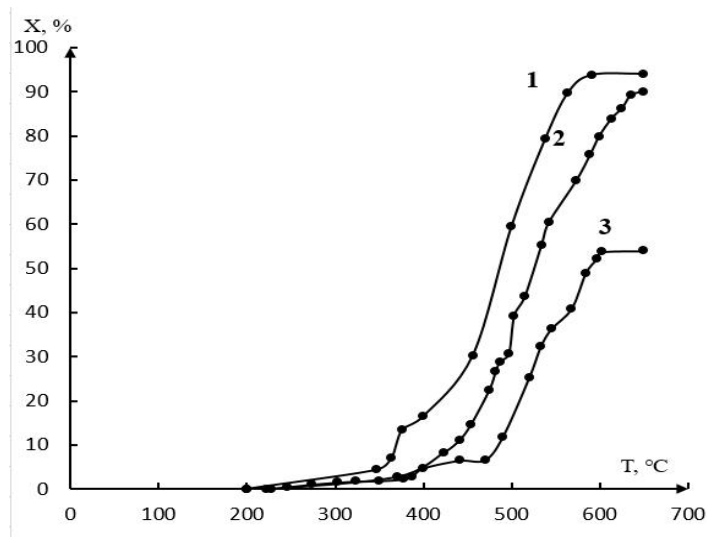


Рис. 1. Зависимость конверсии CH_4 от температуры:

1 – $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{La}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$, 2 – $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Nd}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$, 3 – $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$

По-видимому, наблюдаемый эффект обусловлен различиями в структуре синтезированных твердых растворов. Вероятно, что наличие в кристаллической решетке допанта, имеющего ионный радиус, превосходящий размер иона Ce^{+4} , приводит к формированию структуры, обеспечивающей большую мобильность кислорода, что способствует повышению каталитической активности. Применение иона Ho^{+3} , ионный радиус которого близок к размеру иона Ce^{+4} , приводит к существенно меньшим искажениям кристаллической структуры, что в свою очередь отрицательно сказывается на каталитической активности.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно констатировать, что твердые растворы $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{La}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ являются перспективными каталитическими системами реакции глубокой конверсии метана, которые могут также рассматриваться как перспективные носители активного компонента – Pt, Pd.

Литература

[1] Иванова А.С. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 6. С. 831–849.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ СЛОЯ СФЕРИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА

Язовцева О.С.¹, Губайдуллин И.М.², Загоруйко А.Н.³, Пескова Е.Е.¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва», Россия, г. Саранск.

E-mail yaos@math.mrsu.ru.

²Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

В настоящее время остро стоит вопрос ресурсосбережения. В рамках этого вопроса актуальной задачей промышленной химии представляется исследование возможности повторного использования катализатора.

В процессе проведения реакций катализатор неизбежно теряет свою эффективность, в том числе и за счет уменьшения активной поверхности вследствие накопления кокса на поверхности и в порах его зерен [1]. Одним из методов восстановления каталитической активности является окислительная регенерация катализатора – выжиг коксовых отложений кислородсодержащим газом [2]. Основным недостатком восстановительного процесса является длительное воздействие высокой температуры на катализатор, что нарушает его физико-химические свойства, структуру, а также приводит к повышению хрупкости материала [3]. Очевидно, что регенерация нуждается в жестком температурном контроле при сокращении времени выжига. Это приводит к необходимости прогнозирования течения процесса при различных технологических условиях.

Математическое моделирование зарекомендовало себя как эффективное средство решений подобных задач [4]. Современные возможности вычислительной техники позволяют достаточно быстро проводить серийные расчеты при различных входных данных математической модели [5–7].

Математическая модель окислительной регенерации слоя катализатора является двухфазной (газовая и твердая фаза описываются отдельно) и представляет собой систему дифференциальных уравнений в частных производных [8, 9]. Система включает в себя уравнения материального баланса по числу веществ, участвующих в реакции. Материальный баланс газовой фазы зерна катализатора (кислород и диоксид углерода) описыва-

ется уравнениями диффузии с источником членом, отвечающим химическим превращениям. Для кокса (углерода) уменьшение его массовой доли на зерне катализатора описано обыкновенным дифференциальным уравнением. Модель включает в себя также уравнения теплового баланса зерна катализатора – учитывается теплообмен слоев газа и катализатора, разогрев зерна за счет химических реакций и распространение его по длине реактора. Расчеты выполнены в предположении изотермичности зерна, что значительно упрощает модель и вычислительный алгоритм для нее [10]. В свою очередь материальной и тепловой балансы газа в слое катализатора описываются уравнениями переноса тепла и газа соответственно с учетом тепломассообмена газа и слоя катализатора.

Начально-краевые условия для системы описывают вход газа в слой катализатора и тепломассообмен на границе зерна. Разностная схема для модели построена на основе интегро-интерполяционного метода и носит явно-неявный характер [11].

Вычислительный алгоритм реализован на языке C++. Результатами работы программного обеспечения являются профили распределения температурных полей по слою катализатора, динамика массовых долей реакционной смеси в слое катализатора, усредненные величины концентраций веществ в зерне катализатора.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема No FMRS-2022-0078).

Литература

- [1] Буянов Р. А. Закоксование катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 207 с.
- [2] Масагутов Р. М., Морозов Б. Ф., Кутепов Б. И. Регенерация катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии. М.: Химия, 1987. 144 с.
- [3] Хрисониди В. А., Басманова В. Р. Современные методы регенерации катализаторов, используемых в нефтегазовом синтезе // The Scientific Heritage. 2020. № 50-3.
- [4] Слинько М. Г. Моделирование химических реакторов. Новосибирск: Наука, 1968. 96 с.
- [5] Yazovtseva O. S., Gubaydullin I. M., Peskova E. E., Sukharev L.A., Zagoruiko A.N. Computer Simulation of Coke Sediments Burning from the Whole Cylindrical Catalyst Grain // Mathematics.2023. V.11 (669). DOI: 10.3390/math11030669.
- [6] Yazovtseva O., Grishaeva O., Gubaydullin I., Peskova E. Construction of a Parallel Algorithm for the Numerical Modeling of Coke Sediments Burning from the Spherical Catalyst Grain // Communications in Computer and Information Science. 2022. V. 1618. DOI: 10.1007/978-3-031-11623-0_17.
- [7] Губайдуллин И. М., Язовцева О. С. Исследование усредненной модели окислительной регенерации закоксованного катализатора // Компьютерные исследования и моделирование. 2021. Т. 13, № 1. С. 149–161.
- [8] Reshetnikov S. I., Petrov R. V., Zazhigalov S. V., Zagoruiko A. N. Mathematical Modeling of Regeneration of Coked Cr-Mg Catalyst in Fixed Bed Reactors // Chemical Engineering Journal. 2020. V. 380. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122374.
- [9] Матрос Ю. Ш. Нестационарные процессы в каталитических реакторах, Наука, Новосибирск, 1982, 258 с.

[10] Губайдуллин И. М., Пескова Е. Е., Язовцева О. С., Загоруйко А. Н. Численное моделирование окислительной регенерации сферического зерна катализатора // Матем. моделирование. 2022. Т. 34, № 11. С. 48–66.

[11] Самарский А. А. Введение в теорию разностных схем. М.: Наука, 1971. 552 с.

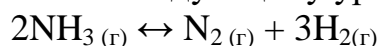
ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ VIII ГРУППЫ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ АММИАКА

**Яковенко Р.Е.¹, Волик А.В.¹, Шилов М.А.¹, Салиев А.Н.¹,
Краснякова Т.В.², Митченко С.А.²**

¹Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Россия, г. Новочеркасск, Andron98and@mail.ru.

²Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, Россия, г. Донецк.

В настоящее время актуальной является водородная энергетика. Водород позиционируется как экологически чистый энергоноситель. Однако существуют проблемы его безопасного и долгосрочного хранения. Хранение водорода в сжатом виде неэффективно ввиду его низкой плотности, а использование криогенных систем влечет за собой повышенные энергозатраты [1]. Металлогидридные системы не обеспечивают приемлемых скоростей по сорбции – десорбции водорода, а большинство жидких носителей образуют нежелательные оксиды углерода при получении водорода из среды хранения [2]. Перспективным носителем является аммиак [3]. При его разложении образуется азот (25 об. %) и водород (75 об. %). Реакция протекает по следующему уравнению.



Для каталитического разложения аммиака требуется температура порядка 400–600 °С. В роли катализатора могут выступать металлы восьмой группы такие как железо, никель, кобальт и рутений. Поскольку рутений является редкоземельным металлом его промышленное использование не целесообразно в виду его высокой стоимости. Таким, образом, целью настоящей работы являлось исследование активности железного, никелевого и кобальтового катализаторов в реакции разложения аммиака.

В качестве железного катализатора был выбран промышленный катализатор синтеза аммиака Amo Max 10 компании Clariant. В качестве никелевого катализатора использовали катализаторы конверсии природного газа НИАП-03-01 и НИАП-07-01 компании «НИАП Катализатор». В качестве кобальтового катализатора был выбран разработанный в ЮРГПУ (НПИ)

им. М.И. Платова катализатор $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ синтеза углеводородов по методу Фишера-Тропша [4].

Испытания катализаторов проводились на лабораторной установке с интегральным реактором в непрерывном проточном режиме при атмосферном давлении. Установка снабжена системой для подачи газа, регулирования расхода, температуры и давления [5].

Исследования показали, что все катализаторы проявляют каталитическую активность в реакции разложения аммиака. С ростом температуры степень превращения, и, соответственно, производительность по водороду увеличиваются (рисунок). Активность катализаторов в протестированном температурном интервале растет в ряду $\text{НИАП-03-01} < \text{НИАП-07-01} < \text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 < \text{Ато Мах 10}$.

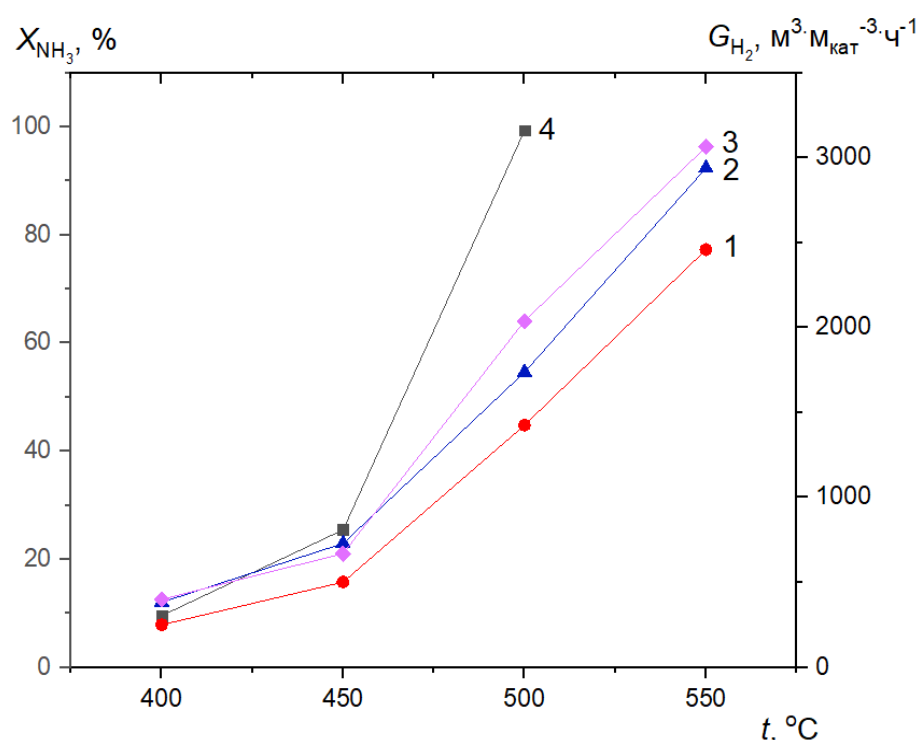


Рисунок. Температурные зависимости конверсии аммиака (X_{NH_3}) и производительности по водороду (G_{H_2}) на катализаторах при ОСГ 3000 ч^{-1} : 1 – НИАП-03-01; 2 – НИАП-07-01; 3 – $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$; 4 – Ато Мах 10

Наибольшую производительность единицы объема проявляет железный катализатор Ато Мах 10, например (рисунок), при температуре $500 \text{ }^\circ\text{C}$ и ОСГ 3000 ч^{-1} он демонстрирует максимальную степень конверсии 98 %. Однако в пересчете на моль активного компонента (таблица) наибольшую удельную скорость реакции показал катализатор $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$: при температуре $550 \text{ }^\circ\text{C}$ и ОСГ 3000 ч^{-1} скорость разложения аммиака составляет $186,71 \text{ моль NH}_3/(\text{моль а. к.}\cdot\text{с})$.

Таблица. Удельные скорости реакции для катализаторов разложения аммиака

Катализатор		Амо Мах 10	НИАП-03- 01	НИАП-07- 01	Со- Al ₂ O ₃ /SiO ₂
Содержание активного компонента (а. к.), моль металла/см ³ _{кат.}		0,026	0,002	0,004	0,002
Скорость разложения NH ₃ , W _{NH₃} · 10 ⁴ моль NH ₃ / (моль а. к.·с) при температурах	400 °С	1,44	17,59	12,14	28,98
	450 °С	3,83	35,48	23,11	51,78
	500 °С	14,94	101,32	54,98	124,83
	550 °С	–	171,94	92,97	186,71

Удельная активность кобальта в катализаторе значительно возрастает при введении 1 % рутения [5]; катализатор становится сопоставимым по производительности с рутениевым катализатором, содержащим 5 % рутения.

Работа выполнена в рамках стратегического проекта «Научно-инновационный кластер «Контрактный R&D центр»» Программы развития ЮРГПУ(НПИ) при реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Литература

- [1] Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. // Российский химический журнал. 2006. Т. 50. № 6. С. 34–48.
- [2] Фатеев В.Н., Алексеева О.К., Коробцев С.В., Серегина Е.А., Фатеева Т.В., Григорьев А.С., Алиев А.Ш. // Kimya Problemleri. 2018. № 4. С. 453–483.
- [3] Савостьянов А.П., Кравченко О.А. // **Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2021. № 1. С. 50–55.**
- [4] Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е., Савостьянов А.П., Бакун В.Г. // Катализ в промышленности. 2016. № 1. С. 37–42.
- [5] Яковенко Р.Е., Краснякова Т.В., Салиев А.Н., Шилов М.А., Волик А.В., Савостьянов А.П., Митченко С.А. // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. № 2. с. 203–215.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМООКСИДНОГО НОСИТЕЛЯ СФЕРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ

Яковлев А.В., Назметдинова А.И.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Россия, г. Санкт-Петербург.

E-mail: avyakovlev96@yandex.ru.

В условиях действующего запрета на поставки зарубежных носителей и катализаторов нефтехимических и газоперерабатывающих производств, становится актуальной разработка технологии их получения из отечественного сырья. В частности, особенно остро стоит проблема импортозамещения катализаторов сферической формы, на текущий момент применяющихся в России на 13 из 18 установках процессов нефтепереработки [1]. В каталитических процессах с движущимся и псевдоожиженным слоем данная форма обеспечивает оптимальные гидродинамические характеристики, плотную упаковку гранул, низкое пылеобразование.

К используемым в промышленности методам получения сферических гранул относятся методы жидкофазного формования, метод окатывания и распылительная сушка. Среди них наиболее перспективным для производства алюмооксидных носителей и катализаторов шариковой формы является метод углеводородно-аммиачного формования. Сущность данного метода заключается в приготовлении высокодисперсной суспензии пептизацией переосаждённого гидроксида алюминия, формовании суспензии в углеводородной жидкости в виде шариков под действием сил поверхностного натяжения, их коагуляции в растворе аммиака и термической обработке [2]. Характеристики полученного носителя зависят от множества параметров, которые необходимо подбирать для каждого процесса.

В данной работе были определены оптимальные условия синтеза сферического $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ носителя для процесса гидроочистки дизельной фракции. В качестве исходного сырья были выбраны псевдобемит непрерывного холодного осаждения производства ЗАО «Промышленные катализаторы» (Рязань) и азотная кислота. Приготовленные на их основе суспензии отличались значениями пептизационного эквивалента α_k , лежащими в диапазоне от 0,05 до 0,15 г-экв HNO_3 /г-моль Al_2O_3 . Для данных суспензий исследованы реологические свойства, определены их плотность и величина рН. Установлено, что наиболее пригодной к формованию является суспензия полученная при $\alpha_k = 0,09$ г-экв HNO_3 /г-моль Al_2O_3 и рН = 3,5. Определена оптимальная высота слоя аммиака и керосина, их концентрации, характеристики формовочного устройства (давление, диаметр фильеры).

В соответствии с установленными ранее параметрами синтеза, методом углеводородно-аммиачного формования были получены шариковые гранулы носителя ($d=1,8\pm 0,1$ мм). Для исследования свойств носителя применялся комплекс методов, таких как рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, синхронный термический анализ, метод низкотемпературной адсорбции-десорбции азота итд. Дифрактограмма синтезированного образца КФР-2 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), представлена на рисунке 1.

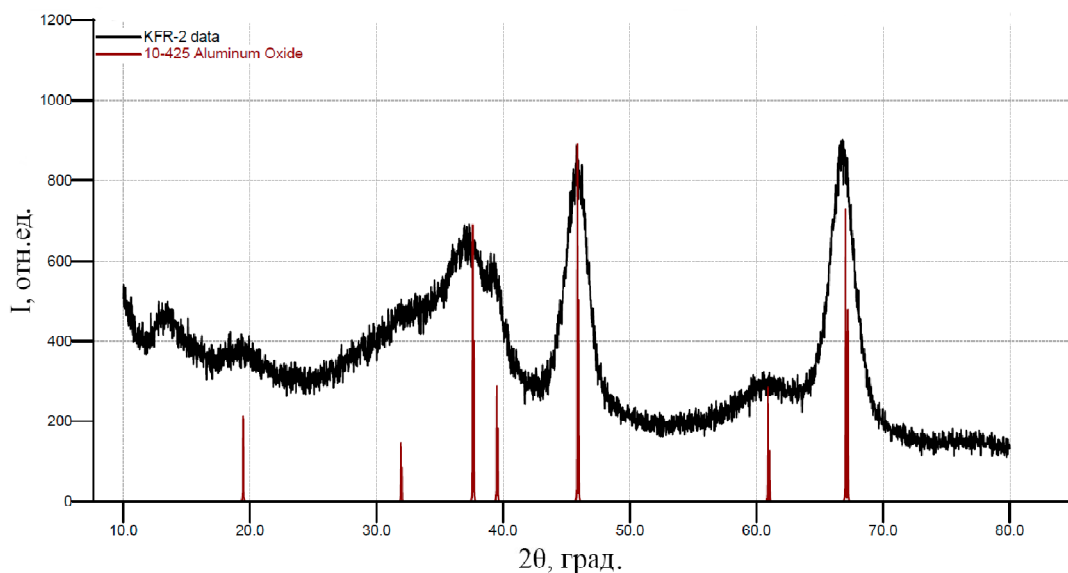


Рис. 1. Дифрактограмма образца КФР-2

В результате была предложена технология получения механически прочного ($1,4\text{--}1,6$ кг/мм) сферического Al_2O_3 носителя, обладающего высокой удельной поверхностью (320 м²/г) и развитой пористой структурой. Полученные в рамках работы результаты будут использованы для синтеза отечественного катализатора гидроочистки.

Литература

- [1] Катализаторы в нефтепереработке. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ect-center.com/blog/katalizatory-v-neftepererabotke> / (дата обращения: 05.05.2023).
- [2] Исмагилов З.Р., Шкрабина Р.А., Корябкина Н.А. Алюмооксидные носители: производство, свойства и применение в каталитических процессах защиты окружающей среды: Аналит. обзор / СО РАН. ГПНТБ; Ин-т катализа им. Г.К. Борескова. – Новосибирск, 1998. – 82 с.

MECHANISMS OF OZONE INTERACTION WITH MODEL AEROSOLS

Aminev T.R.^a, Tsyganenko A.A.^a and Pestsov O.S.^a

Aminev T. R., Tsyganenko A.A. and Pestsov O. S. - Faculty of Physics, St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia.

E-mail: 8919300@gmail.com.

Ozone transformations in heterogeneous processes are of significant interest due to the problems of ozone layer protection and water purification from organic contaminants. Despite that, only few works deal with ozone adsorption studied by IR spectroscopy so far (see [1] and references therein). Here we summarize the results obtained in our group concerning the mechanisms of ozone adsorption and ozonolysis of adsorbed molecules studied by low-temperature FTIR spectroscopy [2] and modeled by DFT calculations. It was established that photoreactions of ozone in the atmosphere are sensitive to isotopic composition of oxygen [3], and it is not excluded that our recent data on resonance vibrational excitation of adsorbed ozone for isotope separation [4] have something to do with the heterogeneous processes in the atmosphere, that is why we report here also some of these results.

The band of ν_{1+3} combination vibration of isotopically mixed ozone adsorbed on silica (aerosil) is split into six components grouped in two triplets, which belong to molecules with central atoms either ^{16}O , or ^{18}O [5]. This means that in this case of weak adsorption the molecule keeps its symmetry and two terminal atoms remain equivalent or almost equivalent. This is not a case for ozone chemisorbed on CeO_2 [6] or TiO_2 [7, 8], where chemisorbed ozone was shown to be bound via terminal oxygen atom and the molecule is not symmetric any more and the same ν_{1+3} band is split in 8 components.

DFT calculation of models of titania clusters with chemisorbed ozone bound to coordinately unsaturated Ti^{4+} cations reproduces well the structure of the ν_{1+3} band, as seen from the Fig. 1, although the exact positions of the bands is not reproduced, and the distance between ν_1 and ν_3 bands turns to be overestimated. This does not enable us to make a final choice between the monodentate and non-symmetric bidentate or bridged structures [8].

While ozone adsorbed on SiO_2 is rather stable and can be kept in the cell with the sample at ambient or low temperatures for hours or days, in the presence of TiO_2 or CeO_2 the pressure increase evidences for ozone catalytic decomposition already at $-196\text{ }^\circ\text{C}$. On CeO_2 the reaction can have the explosive character even at liquid nitrogen temperature as if the coverage is sufficient [6]. Fast reactions of ozone with coadsorbed molecules such as ethylene adsorbed on silica also start easily at $-196\text{ }^\circ\text{C}$ [9]. With mono- or dichloroethenes ozone re-

acts slower, and with tetrachloroethene on titania it does not react even at ambient temperature [10]. The reaction, however, can be stimulated by UV radiation.

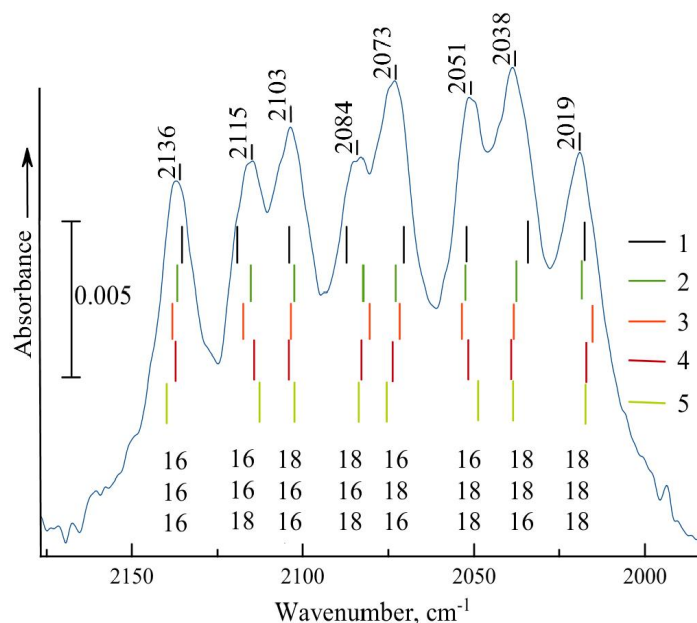


FIGURE 1. Experimental spectrum of a 50 % ^{18}O isotopic mixture of ozone chemisorbed on TiO_2 (solid curve) and the calculated frequencies of the ν_{1+3} combination mode of 8 ozone isotopomers forming a monodentate or bidentate complexes with different TiO_2 clusters (1–5). From ref. [8]

High reactivity of adsorbed ozone gives us an idea that the vibrational excitation of adsorbed ozone by resonant absorption at the frequency of certain isotopologue can lead to its selective interaction with coadsorbed species or to decomposition. The attempts to stimulate selective desorption of different molecules from isotopic mixtures were not successive so far (see, e.g., ref. [11]), apparently, because of fast vibrational energy exchange in the adsorbed layer by the mechanism of resonance dipole-dipole interaction [12]. One can suppose that the rate of such a process can be lowered if we choose properly the molecule, use low surface coverages and, finally, try to stimulate the process, which is irreversible [13]. Ozonolysis reactions and its decomposition meet well the latter requirement. Attempts to stimulate ozonolysis of cis-dichloroethylene adsorbed on titania have shown that it does occur, but the bands of products overlap and are too broad to detect any isotopic selectivity.

The first results of laser-induced ozone decomposition on TiO_2 are more promising. Figure 2 shows the effect of sample irradiation at certain wavenumbers upon the intensity ratio of bands in the spectrum of adsorbed isotopically mixed ozone. Irradiation at $2030\text{--}2020\text{ cm}^{-1}$ leads to the insignificant but clearly observed changes. The relative intensity of the band at the frequency of which irradiation is performed decreases, while at irradiation outside the ozone absorption bands, the intensity ratio gradually returns to its original value, apparently as a result of the continuing adsorption of ozone.

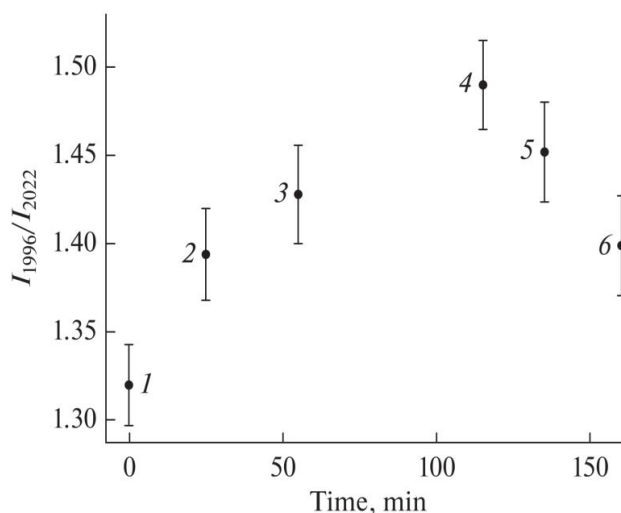


FIGURE 2. Changes in the ratio of the integral intensities of the absorption bands at 1996 and 2022 cm^{-1} in the IR spectrum of ozone on irradiation at 2030–2020 cm^{-1} for 0 (1), 25 (2), 55 (3) and 115 min (4) and subsequent irradiation at 2200 cm^{-1} for 20 (5) and 45 min (6). From ref. [4].

We believe that the above data could be helpful for understanding the processes at the surface of solid atmospheric aerosol particles.

REFERENCES

- [1] Tsyganenko A., Aminev T., Baranov D., Pestsov. O. // *Chemical Physics Letters*. 2020. V. 761. 138071. P. 1–6.
- [2] Tsyganenko A. // *Top. Catal.* 2013. V. 56. P. 905–913.
- [3] Mauersberger K. // *Geophysical research letters*. 1981. V. 8. No. 8. P. 935–937.
- [4] Pestsov O.S., Aminev T.R., and Tsyganenko A.A. // ISSN 0023-1584, *Kinetics and Catalysis*, 2022. V. 63. No 6. P. 767–774.
- [5] Bulanin K.M., Alexeev A.V., Bystrov D.S., Lavalley J.C., Tsyganenko A.A. // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. P. 5100–5103.
- [6] Bulanin K.M. et al. // *J. Phys. Chem. B*. 1998. V. 102. P. 6809–6816.
- [7] Bulanin K.M., Lavalley J.C., Tsyganenko A.A. // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 10294–10298.
- [8] Aminev T., Krauklis I., Pestsov O., Tsyganenko A. // *Applied Sciences (Switzerland)* 2021. V. 11. 7683. P. 1–13.
- [9] Manoilova O.V., Lavalley J.-C., Tsyganenko N.M., Tsyganenko A.A. // *Langmuir*. 1998. V. 14. No 20. P. 5813–5820.
- [10] Tsyganenko A. A., Zakharov N. V., Tsyganenko N. M. // Symposium “Molecular Photonics” St. Petersburg, Russia, 2009. abstr. p. 214.
- [11] Heidberg J., Stahmer K., Stein H., Weiss H. // *J. Electron, Spectrosc. Relat. Phenom.* 1987. V. 45. P. 87–98.
- [12] Dobrotvorskaia A.N., Pestsov O.S., Tsyganenko A.A. // *Top. Catal.* 2017. V. 60. P. 1506–1521.
- [13] Tsyganenko A.A., Kompaniets T.N., Novikov R.G., Pestsov O.S. // *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2019. V. 24. P. 69–78.

MICROSPHERICAL TITANIUM-PHOSPHORUS DOUBLE OXIDE: HIERARCHICAL STRUCTURE DEVELOPMENT FOR SENSING APPLICATIONS

Korina E.A.¹, Abramyan A.D.¹, Bol'shakov O.I.^{1,2}, Avdin V.V.¹, Savić S.³,
Manojlović D.^{1,3}, Stanković V.⁴, Stanković D.M.^{4,5}

¹*Nanotechnology Education and Research Center, South Ural State University, Russia Chelyabinsk. E-mail: anton.ma.rum94@gmail.com.*

²*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Russia, Moscow.*

³*University of Belgrade – Faculty of Chemistry, Studentski trg 12–16, Serbia, Belgrade.*

⁴*University of Belgrade, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, National Institute of the Republic of Serbia, Njegoševa 12, Belgrade, Serbia.*

⁵*University of Belgrade, VINČA Institute of Nuclear Sciences – National Institute of the Republic of Serbia, Mike Petrovića Alasa 12–14, 11000 Belgrade, Serbia.*

Stable water soluble titanium complex with mandelic acid was used as a precursor for titanium phosphorus double oxide obtained in a hydrothermal conditions in the presence of phosphoric acid. Hydrolysis of organic complex provided a microstructured spheres with narrow size distribution low aggregation and a small fraction of morphological irregularities. Samples found to be electrochemically active against sulcotrion – a well-recognized herbicide. Electrochemical sensors based on the synthesized microspheres were successfully adapted for natural water reservoir analysis and exhibited low levels of detection of 0.61 μM , limit of quantification of 1.86 μM , wide dynamic linear range from 2 to 200 μM , good selectivity, excellent reproducibility and in-time stability (Fig. 1).

It was found that equimolar ratio of Ti and P, as well as two and three-fold excess of phosphoric acid provided precipitates of amorphous titania with little phosphate content. However, application of 10+ molar excess of phosphoric acid at 180 °C for 12 hours provided microspherical, substrate with complex structure. SEM-microphotographs of the sample are given at Figure 1 A. Interestingly same morphology of the phosphatized titania retained at the lower temperature of 80 °C (Fig. 1 B). Although microstructure formation of is not new for the titanium-phosphate double oxide, obtained microspheres were few times bigger in size, had a narrow size distribution (Fig. 1 D, E), low aggregation and almost absence of morphological irregularities/different shapes. It is evident that microspheres are comprised of distinctive flakes, with the size comparable with the size of the spherical aggregate. EDS-elemental analysis of microspheres showed even distribution of titanium and phosphorous. (Fig. 2 C) with elemental ratio

Ti:P equal to 0.84 for AAD85 and 0.76 for AAD66. X-ray diffractogram indicates obtained materials are amorphous. (Fig. 1 G)

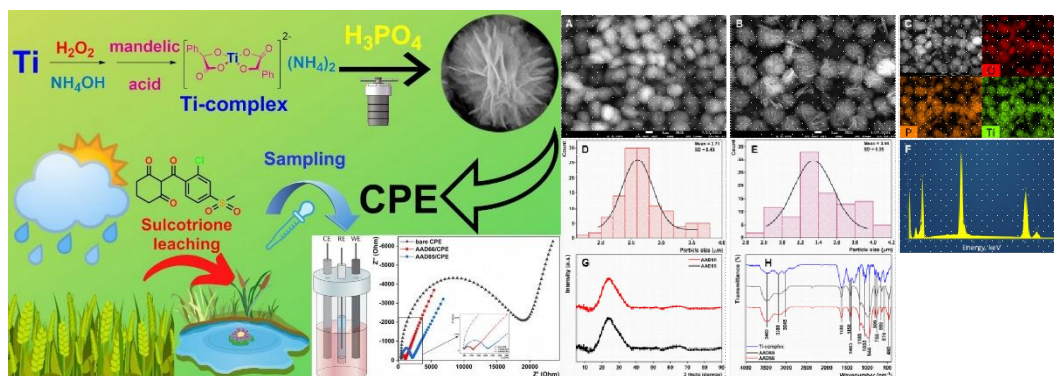


Fig. 1. Preparation route to AAD microstructures and physical and chemical characteristics of titanium phosphorus double oxide

Electrocatalytic performances of the materials were tested using CV and EIS in a standard probe Fe^{2+/3+} redox couple, in order to scrutinize its electron, transfer capacities a conductivity. Results are given in Figure 2 A, B, C. The calculated R_{ct} values electrodes bare CPE, AAD66/CPE and AAD85/CPE were 21000 ohms, 700 ohms and 1700 ohms, respectively.

The optimization of the amount of modification in carbon paste with CPE electrodes with different AAD66 content – 5, 7, 10 and 15 % was carried out (Fig. 2 D). The electrochemical oxidation characteristics of AAD66/CPE and AAD85/CPE in 1 mM Sulcotron solution in BRBS at pH 6 were investigated and 1 mM analyte solution and a sweep rate of 25 mV/s (Fig. 2 E).

To better cover utilization of AAD66/CPE for the electroanalysis of sulcotrione, the effect of varying pH levels was study using CV technique in the solution of 1 mM of analyte. Different pHs of BRBS solution were tested in the range from 2 to 12, and sweep rate of 25 mV/s (Fig. 2 F). Thus, for further experiments, the option of constructing an AAD66/CPE sensor with an AAD66 content of 10 % in a background electrolyte with pH 6 was chosen. For the development of an analytical method for the determination of sulcotrione, the SWV method was chosen, since a noticeably higher peak oxidation current is achieved (Fig. 2 G, H).

In order to study the selectivity of the AAD66/CPE sensor, we tested several types that can be detected in the practical application of the method (Fig. 8). Significant current changes were noted only in the presence of a structurally similar pesticide, mesotrione. Based on the conducted studies, it can be concluded that the proposed sensor has satisfactory selectivity and can be used for practical applications.

Practical applicability was tested using the AAD66/CPE sensor to determine the level of sulcotrione in water samples in real time. Two types of samples were taken - tap water and waste water. After examining the samples, reduction

studies were carried out with the addition of a standard solution of sulcotrione. The amount added was 2, 4 and 5 μM . The resulting voltammograms are shown in Figure 2 J, K and the results obtained from the calibration curve are shown in Table 1. The extraction results from real samples were comparable with the added amount of sulcotrione, with results ranging from 95 to 103 %, and these results prove that the proposed sensor can be successfully applied for monitoring sulcotrione in related samples.

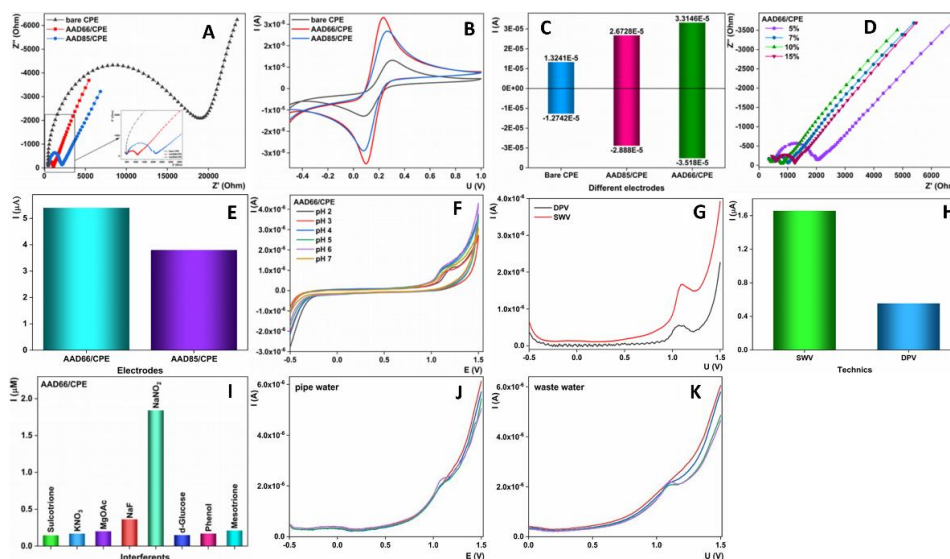


Fig. 2. Electrochemical characteristics electrodes bare CPE, AAD66/CPE and AAD85/CPE

Table 1. Results for sulcotrione detections and recovery studies in real-time samples

	Found (μM)	Added (μM)	Found (μM) / Recovery (%)	Added (μM)	Found (μM) / Recovery (%)	Added (μM)	Found (μM) / Recovery (%)
Pipe water	0.00	2.00	1.94 / 97	2.00	4.04 / 101	1.00	5.13 / 103
Wastewater	0.00	2.00	1.98 / 98	2.00	4.09 / 102	1.00	5.08 / 102

In this work, microspherical structures of titanium-phosphorus double oxide are used. Both materials serve as excellent current amplifiers for uncoated carbon paste electrodes. These structures served as an excellent platform for the development of an electrochemical sensor using sulcotrione for the analysis of environmental pollution. Excellent analytical parameters were obtained in terms of detection limit, linear operating range and selectivity. The applicability of the real-time sensor has great potential for further research and possible expansion from laboratory to commercial use.

Funding: This work was supported by Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (agreement No. 075-15-2022-1135) and South Ural State University, and Ministry of Education, Science and Technological Development of Republic of Serbia Contract number: 451-03-68/2022-14/200168, and the EUREKA project call E!13303.

SYNTHESIS OF CERAMIC MEMBRANES WITH COATED LAYERS USING AGGREGATIVELY STABLE AQUEOUS DISPERSIONS OF MnO_2 NANOPARTICLES

Nyan H.L., Yarovara O.V.

*Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education
«D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow.*

E-mail: nyanhtetlinmuctr.1990@gmail.com, ovyarovaya@gmail.com

Nowadays, a lot of scientific present interest in catalysts deposited on the surface of porous ceramic membranes [1]. To create a thin coating of active components, the filtration method [2] is most commonly used because it is cost-effective and has so many advantages and also can be used to achieve reproducible layer thickness [2]. Modification of the support surface coated with manganese oxide nanoparticles is carried out to impart qualitatively new properties to it, capable of acting as a catalyst in the oxidation of organic matter and an adsorbent in wastewater treatment [1]. Manganese-containing catalysts have been shown to be sufficiently efficient for the photodegradation of an aqueous dye solution [3]. Thus, the use of MnO_2 nanoparticles for coating ceramic membranes during water filtration should lead to the manifestation of a catalytic surface that promotes the oxidation of natural organic matter. The aim of this work is to obtain catalytically active layers of manganese dioxide, an effective catalyst for the decomposition of organic compounds in aqueous solutions [4]. Such membranes in the further are planned to be used for water purification and water treatment.

The manganese dioxide sol was synthesized by the methods described in [5]. The resulting Sol was a dark brown opalescent liquid with a dispersion medium pH of 2.63. The most probable average radius of the particles was (40 nm). It was found that the particles are negatively charged, and the ζ -potential calculated by the Helmholtz-Smoluchowski equation is (–15) mV. The measurements were carried out on a PhotocorCompact Z analyzer (Russia).

As the carriers we used porous tubular ceramic membranes based on $\alpha-Al_2O_3$ with an internal diameter of 6.5 mm, a length of 50 mm, and a diameter with a wall thickness of 1.5 mm, manufactured at the Department of Ceramics and Refractories of D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia. The main properties of these membranes were characterized, which are described detailly in this work [6]. To coating layers of manganese dioxide, a setup similar to the filtering method [2] was used. The series of samples was obtained, where the variable parameter was the volume of the sol (100–700 ml) passed through the membrane. Microphotographs obtained by scanning electron microscopy (SEM) showed that the surface morphology practically does not change depending on the volume of the sol passed through. From the analysis of micrographs,

it can be assumed that the MnO_2 nanoparticles mainly formed a thin coating on the surface of the aluminum oxide grains. It was shown by X-ray fluorescence analysis (XRF) that with an increase in the volume of passed sol, the content of MnO_2 on the surface increases (Figure 1 (up)). Subsequently, a deposited layer of manganese dioxide is formed on the surface, the thickness of which is 10–12 μm (Figure 1 (down)). Moreover, the layer thickness practically does not change when the sol volume changes from 100 to 700 ml.

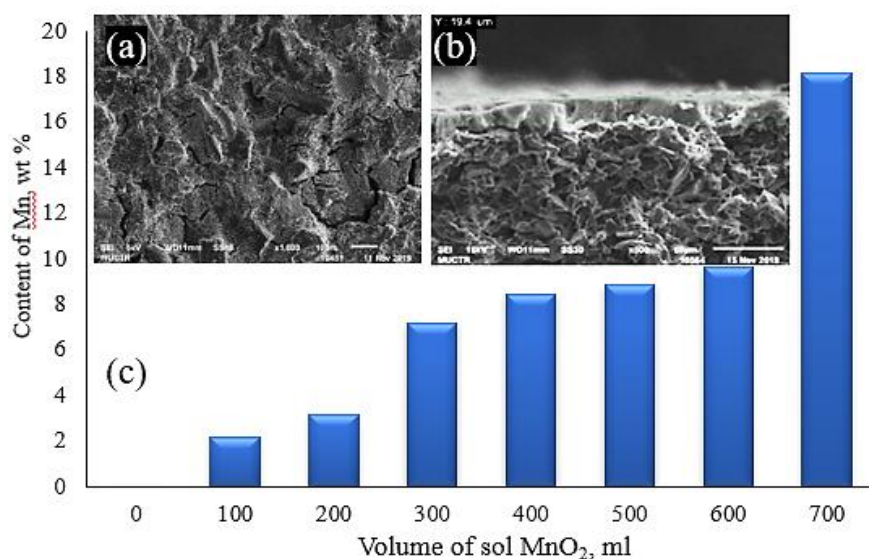


Fig. 1. Micrograph of the surface (a) and cross-section (b) of the deposited MnO_2 layer (above) obtained by the SEM method and the content of the deposited amount of MnO_2 in terms of [Mn] on the membrane surface, analyzed by the XRF method (c-below)

In the next step, to determine the qualitative composition of the particles of the dispersed phase, the sols were dried at a temperature of 90 °C, then, to remove water-soluble compounds, the obtained powders were washed with distilled water until a constant pH value and dried again under similar conditions. The resulting powders were examined by X-ray phase analysis in the range $2\theta = 20^\circ\text{--}90^\circ$ at a scanning rate of 0.02° per second. Diffraction peaks at $2\theta = 28.63^\circ, 37.54^\circ, 41.95^\circ, 49.64^\circ, 56.31^\circ, 60.18^\circ, 65.34^\circ, 68.57^\circ, 69.46^\circ, 72.95^\circ, 78.66^\circ$ were assigned to reflect the plane of the MnO_2 tetragonal phase, (310), (121), (301), (411), (600), (521), (002), (201), (451), (312), and (721) (JCPDS Card No. 01-072-1982, Space Group $14/m, 87$), which demonstrate good crystallinity of the prepared sample. The sample still shows two remaining diffraction peaks at $22.20^\circ, 34.63^\circ$, which correspond to the (110) and (130) orthorhombic MnO_2 crystal planes (JCPDS card no. 01-073-1539, space group $\text{Pbnm}, 67$). Moreover, the predominant crystalline planes of the phase is the tetragonal phase of $\alpha\text{-MnO}_2$. Peaks associated with other manganese oxide phases were not found. The results obtained are in good agreement with the indicated data on the high purity of the obtained $\alpha\text{-MnO}_2$ samples [4].

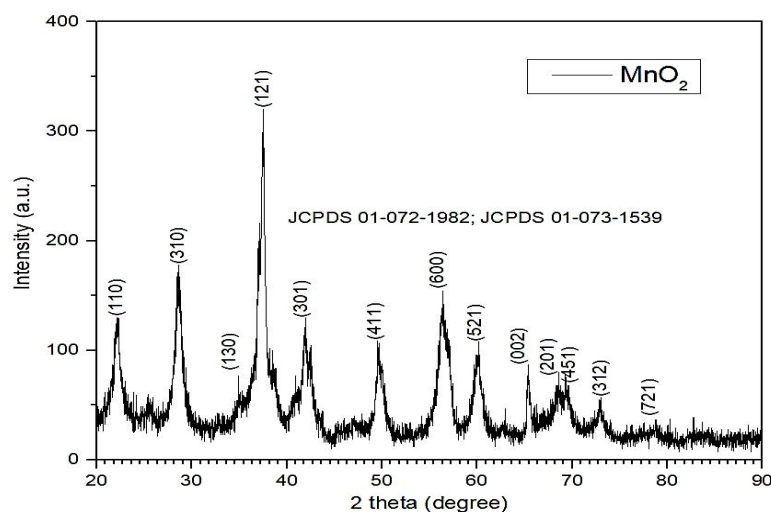


Fig. 2. X-ray diffraction of the powder obtained by drying the ash at 90 °C

A technique for obtaining deposited layers on the outer surface of tubular ceramic membranes using a manganese dioxide sol, has been developed. It is shown that the thickness of the deposited layers of the samples is in the range of 10–12 μm . It has been established that with an increase in the volume of the passed sol (from 100 to 700 ml), the content of Mn on the surface increases. The analysis of the x-ray pattern of the sample confirmed the successful synthesis of the sol containing MnO_2 nanoparticles. Thus, the resulting membranes with a deposited layer of manganese dioxide, which are planned to be used in the future for wastewater treatment.

The work was financially supported by the D.I. Mendeleev University of Chemical Technology. Project number 046-2018.

Литература

- [1] Hong Wu., Xin Y.X., Lei Shi., Yu Yin., Lai C.Z., Zhen T.W., Xiao G. D., Shao B.W., Hong Q.S. Manganese oxide integrated catalytic ceramic membrane for degradation of organic pollutants using sulfate radicals // *Water Research*. 2019, V. 167, P. 115–110.
- [2] Nataraj S.K., Roy S., Patil M.B., Nadagouda M.N., Rudzinski W.E., Aminabhavi T.M. Cellulose coated α -alumina ceramic composite tubular membrane for wastewater treatment // *Desalination*, 2011, Vol. 281, P. 348–353.
- [3] Nyan H.L., Aung K.Z., Yarovaya O.V., Abaeva E.A., Boldyrev V.S. Catalytically active membranes for decomposition of organic compounds in aqueous solutions // *IOP Conf.Ser.: Earth and Environmental Science*, 2021, V. 815 (012022), P. 1–6.
- [4] Peng W., Wang S., Li X. Shape-controlled synthesis of one-dimensional α - MnO_2 nanocrystals for organic detection and pollutant degradation // *Separation and Purification Technology*, 2016, V. 163, P. 15–22.
- [5] Donina M.V., Yaremchuk M.S., Yarovaya O.V., Nyan Htet Lin., Hein Myat Lwin., Nyan Lin Naing. Synthesis of aggregatively stable aqueous dispersions of manganese dioxide nanoparticles using manganese chloride to obtain applied catalysts // *Chemistry and Technology of materials: XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*, Saint Petersburg, 2019, Vol. 2a (section 2), P. 168–168.
- [6] Zubov V. P., Yarovaya O. V., and Kagramanov G. G. Preparation of Ceramic Microfiltration Membranes with a Selective Layer Based on Co_3O_4 . 24.08.03: Graduate Work: Dmitry Ivanovich Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 2015. 110 p.

QUANTITATIVE CHARACTERIZATION OF ZEOLITES BY FTIR SPECTROSCOPY OF ADSORBED CO

Shergin Ya.V., Shelyapina M.G., Satikova E.A., Tsyganenko A.A.

Faculty of Physics, St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia.

E-mail: st054872@student.spbu.ru, atsyg@yandex.ru, a.tsyganenko@spbu.ru.

The most important application of IR spectroscopy to the studies of catalysts is the ability to provide information on the nature of active sites, their strength and concentration. The strength usually correlates with the frequency shifts of test molecules on adsorption, although these data can be distorted by lateral interactions in the adsorbed layer if surface coverage is high enough. As to the site concentration, its estimation based on the measurements of band intensities is complicated by the necessity to know the absorption coefficient ϵ of test molecules, which can be influenced by adsorption.

CO has certain advantages as a test molecule for oxide adsorbents. The frequency of the only vibration changes regularly in the electric field of non-transition metal cations, reflecting the strength of Lewis acid sites. However, the data on the absorption coefficient of adsorbed CO are rather contradictory [1–4].

Mordenite-type zeolites are widely used in catalysis and for environmental protection. The catalytic properties of mordenites depend on $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio and the nature of charge compensating cations. In H-mordenites, the most important characteristic is the distribution of acidic OH groups, which depends on the number and distribution of Al-tetrahedra in the framework. In [5], the number of Lewis and Brønsted acid sites, as well as the number of silanol groups, were estimated by IR spectra of adsorbed CO, while the content of aluminum was measured from NMR data. The correspondence was not bad, but IR measurements were based on the ϵ values for CO or OH groups obtained for other zeolites, although it was known that even for the same mordenite structure the bridged Brønsted hydroxyls are not equivalent, and differ in their position.

Here we report the results of measurements of the integrated extinction coefficients and adsorption enthalpy for different CO species adsorbed on mordenite with $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio ~ 15.0 . The shift of the band of zeolitic OH groups from 3613 to 3290 cm^{-1} is accompanied by the growth of adsorbed CO band at 2175 cm^{-1} (fig. 1). Further addition of gas at $-196\text{ }^\circ\text{C}$ results in the band at 2137 cm^{-1} , which, as we believe, is due to the side-on complexes with siloxane bridges [6]. Following the procedure described in [3], we measured the quantity of adsorbed CO from the pressure increase on raising the sample from the bottom of cell to ambient temperature. The resulting ϵ value was $1.77 \pm 0.09\text{ cm}/\mu\text{mol}$ for the band at 2175 cm^{-1} and $2.0 \pm 0.1\text{ cm}/\mu\text{mol}$ for that at 2137 cm^{-1} .

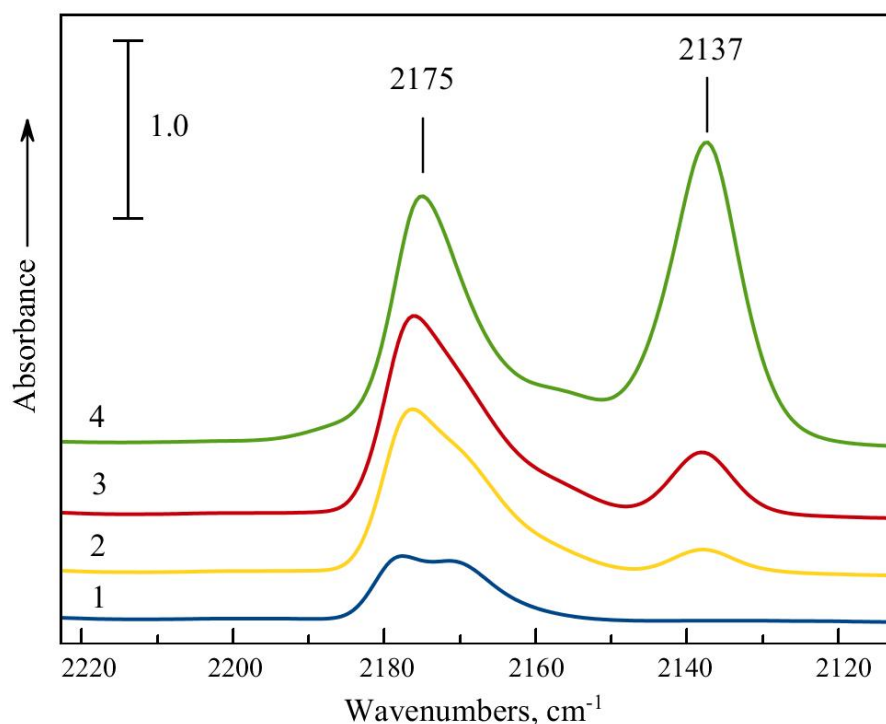


Fig. 1. FTIR spectrum of H-MOR-15.0, pretreated at 450 °C, after adsorption of 390 (1), 780 (2), 1060 (3) and 2120 (4) $\mu\text{mol/g}$ of CO

Simultaneous observation of OH band perturbation enabled us to obtain the value of ϵ for the acidic hydroxyls from the volumetric measurements of the quantity of adsorbed CO. This gave the values of 5.87 and 30.0 $\text{cm}/\mu\text{mol}$ for the bands of free and perturbed OH groups, respectively. After ammonia adsorption the OH groups are converted into ammonium NH_4^+ ions, whose band near 1450 cm^{-1} is usually present in the spectrum of mordenite sample before the pretreatment. From the comparison of band intensities of the hydroxyls and ammonium ions the ϵ value of the latter was also obtained and was found to be $11,5 \pm 0,5\text{ cm}/\mu\text{mol}$. For nitrogen, which shifts the band of OH groups from 3613 to 3490 cm^{-1} the band of induced absorption occurs at 2333 cm^{-1} , the estimated ϵ value was $0,05\text{ cm}/\mu\text{mol}$.

Using the values obtained herewith we can upgrade the data presented in [5]. The concentration of Brønsted sites for H-MOR-15.0 sample, determined basing on the OH intensity and ϵ value from [7] was much higher than that one estimated from CO band intensity and even greater than the concentration of Al in the sample from NMR measurements. Now it is below the latter, as one could expect, since certain part of aluminum exists in extraframework state.

Variable temperature spectroscopy enables us to study thermodynamics of surface processes, e.g. to measure the enthalpy of CO adsorption on the acidic OH groups of mordenite from simultaneous registration of gas pressure and temperature providing certain surface coverage (certain intensity of the corresponding band of adsorbed CO). Figure 2 shows the plot of $\ln(p)$ versus the reciprocal temperature for the 2175 cm^{-1} band. From the slope of this graph we ob-

tain the value of $\Delta H^0 = 26 \pm 3$ kJ/mol for the coverage about 0.2 of maximum. The value seems to decrease slightly with coverage increase, apparently, demonstrating some heterogeneity of the site strength. For the band at 2137 cm^{-1} , not saturable in the condition of experiment the same procedure leads to the value $\Delta H^0 = 21 \pm 2$ kJ/mol.

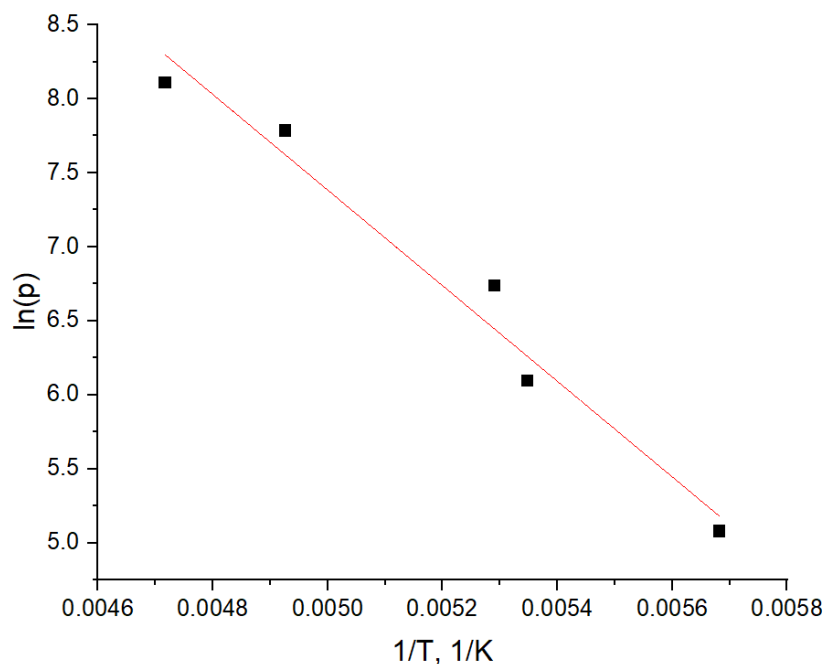


Fig. 2. The plot of $\ln(p)$ versus $1/T$ for the 2175 cm^{-1} band of CO adsorbed on H-MOR-15.0 zeolite for the intensity ~ 0.2 of maximum

The work was supported by RSCF, grant 23-23-00448.

References

- [1] Seanor D.A.; Amberg, C.H. // *J. Chem. Phys.*, 1965 V. 42, P. 2967–2970.
- [2] Smirnov K.S. and Tsyganenko A.A. // *Optics and Spectrosc. (USSR)*, 1986, vol. 60, N 3, 407–408 (Engl. transl.)
- [3] Kondratieva E.V., Manoilova O.V., Tsyganenko A.A. // *Kinetics and Catalysis* 2008, V. 49, No. 3, P. 451–456. (Engl.transl.).
- [4] Bulanin K.M., Mikheleva A.Y., Shchepkin D.N., Rudakova A.V. // *Opt. Spectrosc.*, 2022, No. 130, P. 248–256.
- [5] Shelyapina M.G., Krylova E.A., Mazur A.S., Tsyganenko A.A., Shergin Ya.V., Satikova E.A., Petranovskii V.P. // *Catalysts (MDPI)* 2023, V. 13, No. 344, P. 1–22.
- [6] Tsyganenko A.A., Kondratieva E.V., Yanko V.S., Storozhev P.Yu. // *J. Mater. Chem.*, 2006, V. 16, P. 2358–2363.
- [7] Gabrienko A.A., Danilova I.G., Arzumanov S.S., Pirutko L.V., Freude D., Stepanov A.G. // *J. Phys. Chem. C.*, 2018, V. 122, P. 25386–25395.

ADVANCES IN FTIR SPECTROSCOPY OF REACTION MECHANISMS AND ACTIVE SITES OF CATALYSTS

Tsyganenko A.A.

Faculty of Physics, St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia.

E-mail: atsyg@yandex.ru, a.tsyganenko@spbu.ru.

The advances in the application of vibrational spectroscopy to the studies of catalysts and the difficulties of the method are discussed. IR spectra provide information on the nature of active sites, their strength and concentration. At low-temperatures it is possible to see the spectra of simple test molecules that do not adsorb at room temperature and characterize surface OH-groups, electron-accepting or electron-donating sites. Variable temperature spectroscopy enables us to study thermodynamics of surface processes and get information about the mechanisms of catalytic reactions [1].

Quantum chemical calculations and electrostatics predict the correlation between the frequency shifts on adsorption and absorption coefficients, in agreement with experiment. Some unstable adsorption products arise at the surface as a result of thermal excitation. Besides usual C-bonded structure CO forms with the cations in zeolites energetically less favorable O-bonded species. Such linkage isomerism was established for some other adsorbed species.

FTIR spectra are sensitive to lateral interactions between the adsorbed species, which shift the bands of test molecules or complicate their contours. By means of isotopic dilution the static interaction can be distinguished from the dynamic one. The latter accounts for the vibrational energy exchange in the adsorbed layer. Its spectral manifestations provide additional information on the geometry of surfaces. Repulsive static interaction between identical molecules accounts for the decrease of adsorption heat with the growing coverage. Co-adsorption of acidic and basic molecules leads to mutual enhancement of adsorption. Acidity of surface sites can be increased by adsorbed acidic molecules, this explains the Bronsted acidity induced by addition of aprotic acids and superacidity of oxides doped with SO_4^{2-} . Quantum mechanical calculations support the dependence of Lewis acidity of cations on the charge and size of surrounding anions and elucidate high acidity of cations in zeolites. Splitting of absorption bands in the spectra of isotopically mixed compounds provide information on the structure and symmetry of surface species.

Resonance excitation of certain isotopologues of adsorbed molecules can initiate their desorption or reactions, however isotopic selectivity, as a rule, is very poor because of quick energy exchange in the adsorbed layer [2].

References

- [1] Tsyganenko A. // *Top. Catal.* 2013. V. 56. P. 905–913.
- [2] Pestsov O., Aminev T., Tsyganenko A. // *Kinet. Catal.*, 2022. V. 63. No 6. P. 767–774.

СОДЕРЖАНИЕ

Бухтияров А.В., Стахеев А.Ю., Бухтияров В.И. АДСОРБЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННАЯ СЕГРЕГАЦИЯ КАК СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ СОСТАВОМ ПОВЕРХНОСТИ И СВОЙСТВАМИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ.....	11
Фомкин А.А. АДСОРБЦИИ ЦИАНИДОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ	12
Флид В.Р., Замалютин В.В., Шамсиев Р.С. МЕХАНИЗМ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ СОЕДИНЕНИЙ НОРБОРНЕНОВОГО РЯДА.....	15
Гордина Н.Е., Севергина Е.С., Шахова Е.Д., Гусев Г.И., Гушин А.А. ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРУ ВЕРМИКУЛИТА	18
Абасов С.И., Тагиев Д.Б., Мамедова М.Т., Зарбалиев Р.Р., Насибова А.Р. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ГАЗОВОГО БЕНЗИНА НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕМ КОМПОЗИЦИОННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ.....	19
Акопян А.В., Есева Е.А. ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРКАСОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА АЭРОБНОГО ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЕССЕРИВАНИЯ.....	22
Амосов А.П., Новиков В.А., Качкин Е.М., Крюков Н.А., Титов А.А., Соснин И.М., Мерсон Д.Л. СИНТЕЗ ZNO ПРИ ГОРЕНИИ ГЕЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СМЕСИ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ФЕНОЛА.....	24
Андреева А.В., Короткова Н.В., Глотов А.П., Гусева А.И., Пимерзин А.А. ПРИМЕНЕНИЕ АМОРФНОГО АЛЮМОСИЛИКАТА В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА КАТАЛИЗАТОРА ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА.....	27
Антонова Н.И., Полубояринова К.К., Гаврилова Н.Н., Мячина М.А., Назаров В.В. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ КАРБИДОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ.....	30

Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю., Румянцев Р.Н., Гордина Н.Е. УЧЁТ ВЛИЯНИЯ ПОБОЧНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ АБСОЛЮТНОЙ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА (ТОF).....	31
Ахмед Мостафа, Борецкая А.В., Ламберов А.А. ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИЗА ИЗОПРОПИЛАТА АЛЮМИНИЯ В ВОДЕ .	33
Бабаева Б.А., Махмудова Н.И., Мамедов Э.С., Ахмедова Н.Ф. ТРАНСФОРМАЦИЯ ЭТАНОЛА В ВЫСОКООКТАНОВЫЕ КОМПОНЕНТЫ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ ТИПА ZSM-5	34
Бабаева Т.А., Мамедов С.Э., Ахмедов Э.И. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ МОДИФИКАТОРА НА СВОЙСТВА ЦЕОЛИТА ZSM-5 В ПРЕВРАЩЕНИИ МЕТАНОЛА В АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ.....	36
Багдатов Р.А., Манекина А.В., Чистяков А.В., Цодиков М.В. ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ 1- БУТАНОЛА ИЗ ЭТАНОЛА	37
Баландина К.С., Акушев А.Г., Шарафутдинова Ю.Ф. ИЗУЧЕНИЕ СПОСОБНОСТИ МИКРОПОРИСТОГО МОФ [$\{Cu_{12}^I(TRZ)_8\} \cdot 4 Cl \cdot 8 H_2O\}_N$ К ХИРАЛЬНОМУ РАСПОЗНАВАНИЮ В ПРОЦЕССАХ АДСОРБЦИИ	40
Бандурист П.С., Пичугина Д.А. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АКТИВАЦИИ МЕТАНА НА КЛАСТЕРАХ $NiCu_{11}X_6(PH_3)_8$ И $NiCu_{11}X_6$ (X = S, O)	42
Бахвалова Е.С., Быков А.В., Никошвили Л.Ж. ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП В СОСТАВЕ АМОРФНЫХ ПОРИСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ НА МОРФОЛОГИЮ И ПОВЕДЕНИЕ ПАЛЛАДИЙ СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ СУЗУКИ	44
Бебякина А.П., Борецкая А.В., Ламберов А.А. АНАЛИЗ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОМЫШЛЕННЫХ ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ КИСЛОТНОГО ТИПА	46
Белоногов Э.В., Муслимов И.Н., Гуськов В.Ю. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ АДСОРБЦИИ ЭНАНТИОМЕРОВ МЕНТОЛА НА КРИСТАЛЛАХ ОРТО-ТОЛУИЛОВОЙ КИСЛОТЫ	49

Бельдова Д.А., Медведев А.А., Соколовский П.В., Машкин М.Ю., Кустов А.Л. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ ОСТАТКОВ ПЕРЕРАБОТКИ САХАРНОГО ТРОСТНИКА В МОНООКСИД УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА: ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.....	51
Беляева К.А., Аликина Ю.А., Голубева О.Ю. ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРСПЕКТИВ РАЗРАБОТКИ РАНЕВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА	53
Березина Г.Р., Розенкова А.Д. РАСТВОРИМОСТЬ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НЕСИММЕТРИЧНОГО СТРОЕНИЯ	55
Боброва М.С., Юн Э.А., Либерман Е.Ю., Клеусов Б.С., Конькова Т.В. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА NI-CU/СЕО ₂ В РЕАКЦИИ КИСЛОРОДНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА	57
Бондарева Л.П., Озолс В.У. ИОНООБМЕННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ФЕРМЕНТАЦИОННЫХ СРЕД.....	60
Борисова Т.Н., Севергина Е.С., Румянцев Р.Н., Прозоров Д.А., Гордина Н.Е. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ ВОЗДУХА НА НИЗКОМОДУЛЬНЫХ ЦЕОЛИТНЫХ МЕМБРАНАХ	63
Буйко М.С., Митрошина А.А., Савинская Е.А., Фидченко М.М., Алехина М.Б. ВЫБОР ГИДРОФОБИЗАТОРА ДЛЯ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНО-МИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОЙ ГЛИНЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ.....	65
Булавченко О.А., Афонсенко Т.Н., Юрпалова Д.В., Винокуров З.С., Мищенко Д.Д., Сараев А.А., Айдаков Е.Е., Коновалова В.П. ФОРМИРОВАНИЕ И РАССЛОЕНИЕ MN-СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДОВ КАК ПУТЬ К СОЗДАНИЮ ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ.....	68
Бунин И.Ж., Рязанцева М.В., Хабарова И.А. ВЛИЯНИЕ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСНО-ПЕРИОДИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ В ВОЗДУХЕ НА СОРБЦИОННЫЕ И ФЛОТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ	70

Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Виноградов Н.М., Гордина Н.Е., Селищев Д.С. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОЛОКОН ШЕРСТИ В КАЧЕСТВЕ БИОТЕМПЛАТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ СИНТЕЗЕ ДИОКСИДА ТИТАНА С ЭФФЕКТОМ САМОДОПИРОВАНИЯ.....	73
Ванчурич В.И., Петров А.Ю., Семенихин Я.В. БИФУНКЦИОНАЛЬНАЯ БЛОЧНАЯ НАСАДКА ДЛЯ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ ПЛАТИНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА	75
Верес К.А., Ильин А.А., Усов В.В. ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫЙ АДсорбЕНТ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА	78
Виноградов Н.М., Овчинников Н.Л., Гордина Н.Е., Бутман М.Ф. ПОЛУЧЕНИЕ ФОТОАКТИВНЫХ КОМПЗИТОВ TiO ₂ /ЦЕОЛИТ LTA ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ПРОПИТКОЙ РАСТВОРОМ ПОЛИГИДРОКСО- КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА.....	81
Витковская Р.Ф., Румынская И.Г., Шагров С.Д. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКОГО И МОЛЕКУЛЯРНО- МЕХАНИЧЕСКОГО МЕТОДОВ ДЛЯ ПОДТВЕРЖДЕНИЯ ГЕОМЕТРИИ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩЕГО ФРАГМЕНТА, КЛАСТЕРИЗИРОВАННОГО НА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОЙ МАТРИЦЕ	83
Волик Н.И., Крючкова Т.А., Силуков О.И. ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫЕ ТИТАНАТЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА.....	86
Волков А.С., Васильева П.Д., Худякова Е.С., Томина Е.В. СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРТОФЕРРИТА МАРГАНЦА	88
Воронова А.А., Либерман Е.Ю., Васильков А.Ю., Конькова Т.В. ПЕРСПЕКТИВА ПРИМЕНЕНИЯ МЕТАЛЛО-ПАРОВОГО СИНТЕЗА В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО.....	90
Вутолкина А.В., Байгильдин И.Г. ДИСПЕРСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГИДРОПРЕВРАЩЕНИИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ БИОНЕФТИ.....	93
Габрин В.А., Никифорова Т.Е. ТЕРМОДИНАМИКА СОРБЦИИ ИОНОВ CU(II) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГИДРОГЕЛЕВЫМ КОМПЗИТОМ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА.....	95

Гизятуллов Р.Н., Егорова С.Р., Ламберов А.А., Ермолаев Р.В., Курбангалеева А.З. ВЛИЯНИЕ ФТОРИРОВАНИЯ АЛЮМОХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА НА СОСТОЯНИЕ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА И СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА В ИЗОБУТИЛЕН	97
Глазунова И.В. ВЛИЯНИЕ МЕТОДА АКТИВАЦИИ НА АДсорбЦИОННО-СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕМИНЕРАЛЬНЫХ АДсорбЕНТОВ.....	99
Глогов А.П., Пимерзин А.А., Вутолкина А.В., Засыпалов Г.О., Рубцова М.И., Демихова Н.Р., Винокуров В.А. НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ УПОРЯДОЧЕННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ: ДИЗАЙН, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА.....	102
Головачева А.А., Казарина О.В., Марков А.Н., Маркин З.А. РАЗРАБОТКА ВЫСОКОПОРИСТЫХ ИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ КОНВЕРСИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ЦЕННЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ	105
Головин М.С., Авдин В.В., Булатова Е.А., Караберова А.С., Белкина Ю.Р., Середова М.И., Захарченкова В.П., Миронова А.Т, Попова Е.К. ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИТРИАЗИНИМИДА, ВСТРОЕННЫЕ В МАТРИЦУ СИЛИКАГЕЛЯ.....	107
Голодухина С.В., Разворотнева Л.С., Латыпова К.Р., Либерман Е.Ю., Егорышева А.В. КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ СО НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ЖЕЛЕЗО-, КОБАЛЬТ- И НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ АНТИМОНАТОВ ЛАНТАНА.....	109
Голосная М.Н., Пичугина Д.А. НАНОЧАСТИЦЫ ЗОЛОТА В ОКИСЛЕНИИ СО: СПОСОБЫ МОДИФИКАЦИИ	111
Горлова А.М., Пахарукова В.П., Стонкус О.А., Снытников П.В., Потемкин Д.И. ПЛАТИНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ ЦЕРИЯ-ЦИРКОНИЯ ДЛЯ РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ СО	113
Горшков А.А. ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ КОМПОЗИТОВ Fe_3O_4/TiO_2 И $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПЕРОКСО-МЕТОДОМ.....	116

Григорьев М.Е. RU/СПС MN100 – ЭФФЕКТИВНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ГИДРИРОВАНИЯ D-ГЛЮКОЗЫ ДО D-СОРБИТА.....	119
Гришин И.С., Смирнов Н.Н., Смирнова Д.Н. АДСОРБЦИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА КРЕМНИЙОКСИУГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТАХ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ.....	121
Губайдуллин И.М. МЕЖРЕГИОНАЛЬНАЯ И МЕЖДИСЦИПЛИНАРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ ГЕКСАДЕКАНА	124
Гуль О.О., Поликарпова П.Д., Акопян А.В., Анисимов А.В. БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА.....	126
Гусев Г.И., Гуцин А.А., Гордина Н.Е., Бабурина Е.М., Севергина Е.С. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЕСТРУКЦИИ 2,4- ДИХЛОРФЕНОЛА В ПЛАЗМЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ	127
Гусев Г.И., Гуцин А.А., Гриневич В.И., Кипина Е.В., Шмелева Е.С. АДСОРБЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ ИЗ ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОРБЕНТА МАРКИ ЦТР СОРБ.....	131
Гусейнова Э.А. НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ЖИДКИХ ФРАКЦИЯХ ОКСИКРЕКИНИГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ.....	133
Гуськов В.Ю. АДСОРБЦИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ НА КРИСТАЛЛАХ С СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИРАЛЬНОСТЬЮ.....	136
Гуцин А.А., Гриневич В.И., Кипина Е.В., Скалова А.В., Гусев Г.И. ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСТРУКЦИИ ФЕНОЛА В ПЛАЗМЕННО- КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ	137
Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И., Акулинин Е.И., Усачев В.Б., Беляев В.А. К ВОПРОСУ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УРАВНЕНИЯ ДУБИНИНА– АСТАХОВА ПРИ РАСЧЕТЕ ИЗОТЕРМ H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , N_2 ДЛЯ ПРОЦЕССА КОРОТКОЦИКЛОВОЙ АДСОРБЦИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВОДОРОДА НА ЦЕОЛИТЕ NAH И АКТИВНОМ УГЛЕ	139

Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И., Акулинин Е.И., Усачев В.Б., Беляев В.А. МЕТОДИКА РАСЧЕТА КИНЕТИЧЕСКОГО КОЭФФИЦИЕНТА МАССОПЕРЕНОСА В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ АДсорбЕНТА	142
Деревеньков И.А., Осокин В.С., Макаров С.В. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ КОРРИНОИДОВ НА ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРОКСИДАМИ	144
Деревщиков В.С., Сукнев А.П., Коркина А.К., Морозков И.В., Яковлев В.А. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВАНАДИЕВЫХ СЕРНОКИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ OSINT.....	145
Докучаев И.С., Волобуев А.В., Максимов Н.М., Тыщенко В.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТЕПЕНИ ДИСПЕРСНОСТИ РЕГЕНЕРИРОВАННОГО ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ НА РЕЗУЛЬТАТЫ КРЕКИНГА МАЗУТА.....	147
Дубовцев Д.А., Еникеева Л.В., Губайдуллин И.М. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКООКТАНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ.....	150
Евдокимова А.В., Ларионов А.И., Хлюстова А.В., Шibaева В.Д. УДАЛЕНИЕ ИОНОВ Fe^{3+} И Ni^{2+} СОРБЕНТАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ ХИМИЧЕСКИМИ И ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ.....	152
Евдокимова Е.В., Мацкан П.А., Князев А.С., Мамонтов Г.В. РАЗРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ ДЛЯ СОРБЦИИ И КАТАЛИЗА	154
Ермолаева Е.К., Шарафутдинова Ю.Ф., Гуськов В.Ю. ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗЕ НА ОСНОВЕ Г-ГЛИЦИНА	157
Есева Е.А., Анисимов А.В. АЭРОБНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СЕРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ НАНОЧАСТИЦ Fe_3O_4	159
Есева Е.А., Акопян А.В. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ АЭРОБНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ В ПРИСУТСТВИИ НАНОРАЗМЕРНОГО СМЕШАННОГО КАРБИДА $FeWC$	160
Жакина А.Х., Арнт О.В., Василец Е.П., Алжанкызы А. ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ АМИНОГУМИНОВОЙ КИСЛОТЫ.....	162

Жукова А.И., Фионов Ю.А., Сазонова А.Д., Фионов А.В., Михаленко И.И. ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕЗ ГАЗА В УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА НА НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ СЛОЖНООКСИДНОЙ МАТРИЦЫ AL-ZR.....	165
Журавлева В.С., Шестеркина А.А. НИКЕЛЬ- И МЕДЬСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	167
Журко Г.А., Федорова А.А. ЭМПИРИЧЕСКИЙ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОДЫ К ИЗУЧЕНИЮ ХЕМСОРБЦИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА ОКСИДЕ НИКЕЛЯ.....	169
Загайнов И.В., Либерман Е.Ю., Конькова Т.В. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ $SeO_2@TiO_2$ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ.....	171
Зайнуллин Р.З., Аглиуллин М.Р., Губайдуллин И.М., Малунев А.И. Куватова Р.З. ГИДРОИЗМЕРИЗАЦИЯ ВЫСШИХ N-ПАРАФИНОВ C16 НА МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТАХ SAPO-11.....	173
Замалютин В.В., Кацман Е.А., Флид В.Р. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ НОРБОРНЕНОВОГО РЯДА.....	176
Засыпалов Г.О., Климовский В.А., Демихова Н.Р., Глотов А.П. МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫЙ КАТАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ ZSM-5, СИНТЕЗИРОВАННЫЙ ИЗ ПРИРОДНЫХ НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТА, ДЛЯ ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ ГВАЯКОЛА.....	179
Зеленин П.Г., Милютин В.В. ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ.....	181
Зиниатуллина А.Ф., Кучинская Т.С., Максимов А.Л. ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА ДОБАВЛЯЕМОГО ХИНОЛИНА НА АКТИВНОСТЬ НЕНАНЕСЕННОГО ПОЛУЧЕННОГО <i>IN SITU</i> NiWS КАТАЛИЗАТОРА.....	182
Зо Е Найн, Нистратов А.В., Клушин В.Н. ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВНОСТИ КАРБОНИЗАТА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИСКОПАЕМОГО УГЛЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАЛЕЙВА В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АКТИВНОГО УГЛЯ.....	184

Зубков И.Н., Лавренов С.А., Савостьянов А.П., Яковенко Р.Е. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА CO-AL ₂ O ₃ /SiO ₂ КАТАЛИЗАТОРЕ В ПРОТОЧНО-ЦИРКУЛЯЦИОННОМ РЕЖИМЕ РАБОТЫ	187
Зурнина А.А., Докучаев И.С., Максимов Н.М., Тыщенко В.А. ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ КРЕКИНГА ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ	189
Извекова А.А., Сироткина К.Д., Аурова Е.А., Квиткова Е.Ю., Гущин А.А. ПРИМЕНЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА ДЛЯ ДЕСТРУКЦИИ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	192
Ильясов И.Р., Киргизов А.Ю., Ламберов А.А. ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ ПОР АЛЮМООКСИДНОГО НОСИТЕЛЯ НА ПРОЦЕСС СНИЖЕНИЯ ВЯЗКОСТИ И ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЁЛОЙ НЕФТИ	196
Ильясова Р.Р., Ильясова А.В., Массалимов И.А., Мустафин А.Г. КОМПЬЮТЕРНОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СОРБЦИЮ ИОНОВ CU(II) ЧАСТИЦАМИ НАНОРАЗМЕРНОГО ГЕТИТА.....	198
Исаева Е.С., Агаева С.Б., Насирова Ф.М., Худиев А.Т., Асадов Н.С., Чалабова К.С. ГИДРИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА НА КОМПОЗИЦИОННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ	200
Кабиров Д.Н., Сучкова К.Е., Гусев А.А., Усачева Т.Р. КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ NI(II) С ЭФИРОМ 18-КРАУН-6 В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ.....	201
Каичев В.В., Сараев А.А., Федоров А.В., Герасимов Е.Ю. ПРИРОДА РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОКИСЛЕНИИ СО НА ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ.....	204
Каплин И.Ю., Зорина А.А. NI/SEO ₂ -SNO ₂ КАТАЛИЗАТОРЫ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА, ПРИГОТОВЛЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЛАТНЫХ МЕТОДОВ.....	205
Каримов О.Х., Медведева А.С., Недорода В.В., Логинова М.Е., Мовсумзаде Э.М., Флид В.Р. НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФОКАТИОНИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ.....	208

Картавова К.Е., Машкин М.Ю., Кустов А.Л. ВЛИЯНИЕ СПОСОБА НАНЕСЕНИЯ ЧАСТИЦ РОДИЯ НА НОСИТЕЛЬ ZRO ₂ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ РАСКРЫТИЯ ЦИКЛА ЦИКЛОГЕКСАНА	209
Касумов А.А., Джамалова С.А., Агаева С.Б., Тагиева Ш.Ф., Гаджизаде С.М., Исмаилова З.Р., Агаева Т.Ф., Зейналова С.Х. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКООКТАНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ БЕНЗИНА ИЗ ГАЗОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА	211
Качалов Д.В., Сиднев В.Б., Кужин А.В., Рубец А.И., Шуткин А.С., Титов В.И. РАЗРАБОТКА И УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПАРАФИНОВЫХ И АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ.....	212
Киреев Г.А., Демихова Н.Р., Глотов А.П. МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА ZSM-5, СИНТЕЗИРОВАННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТА, ДЛЯ ИЗОМЕРИЗАЦИИ КСИЛОЛОВ	214
Кириллова Е.В. ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ ГАЛОГЕНИД-ИОНОВ НА ПОТЕНЦИАЛ МАКСИМУМА ЕМКОСТИ ЗОЛОТОГО ЭЛЕКТРОДА В НИТРАТ- ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВАХ	216
Климовский В.А., Засыпалов Г.О., Абрамов Е.С. НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ RU-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ГАЛЛУАЗИТА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА БЕНЗИНА РИФОРМИНГА	218
Кобрин М.Р., Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Петухова Г.А., Баринов Р.А. ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ ТКАНИ, ХИМИЧЕСКИ КАПСУЛИРОВАННОЙ СЛОЯМИ ИЗ АЭРОСИЛА С ПРИВИТЫМИ АМИНОАЦЕТАТАМИ КАК ОСНОВА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ..	221
Кожевникова Н.С., Горбунова Т.И., Пасечник Л.А., Борисова Е.С., Еняшин А.Н. КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ФОТОДЕГРАДАЦИИ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ TiO ₂ , ДОПИРОВАННОГО СУЛЬФИДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ.....	224
Коледина К.Ф., Зайнуллин Р.З., Губайдуллин И.М., Мугаллимова Р.С. КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОИЗМЕРИЗАЦИИ ГЕКСАДЕКАНА.....	227

- Конюхов В.Ю., Дегтярева В.А, Ярыкин Д.И., Спицын Б.В.**
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ
СВОЙСТВ НАНОАЛМАЗОВ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ
ПОВЕРХНОСТЬЮ 230
- Косарева Е.О., Либерман Е.Ю.**
ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $CE_{0,9}ZR_{0,05}SN_{0,05}O_2$,
 $CE_{0,9}ZR_{0,05}MN_{0,05}O_2$ ДЛЯ КИСЛОРОДНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА..... 231
- Кошель Г.Н., Канаев С.А., Фролов А.С., Курганова Е.А., Кабанова В.С.,
Смурова А.А.**
СИНТЕЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ СПИРТОВ И КЕТОНОВ
КАТАЛИТИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ГИДРОПЕРОКСИДОВ
ЦИКЛОАЛКАНОВ C_6-C_{12} 234
- Краснякова И.О., Никитенко Д.В., Краснякова Т.В., Бугаев А.Л.,
Митченко С.А.**
КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНА
НА МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСАХ
ПЛАТИНЫ: DFT-МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ..... 236
- Крюкова О.В., Куранова Н.Н., Усачева Т.Р.**
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ НИКЕЛЯ (II)
С 18-КРАУН-6 В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭТАНОЛА
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ..... 239
- Кузнецова Т.Ф., Копыш Е.А., Смольская П.М., Мельникова Н.П.,
Царев И.А., Печенка Д.В., Иванец А.И.**
СИНТЕЗ МЕЗОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМНЫХ
МАТЕРИАЛОВ С КОМБИНИРОВАННОЙ МИКРО-
И МЕЗОПОРИСТОСТЬЮ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЕЙ ВИСМУТА 241
- Кузнецова Е.С., Пыцкий И.С., Буряк А.К.**
МЯГКИЕ МЕТОДЫ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЙ ИОНИЗАЦИИ
В ИССЛЕДОВАНИИ ПРОЦЕССОВ КЛАСТЕРООБРАЗОВАНИЯ
КОРОТКОЦЕПОЧЕЧНЫХ ПЕПТИДОВ 244
- Куликов М.М., Борисова О.А., Кунин А.В., Верес К.А.**
ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ
ПОВЕРХНОСТИ СОРБЕНТОВ ДЛЯ СЕРООЧИСТКИ ПРИРОДНОГО
ГАЗА 245
- Куркин Н.А., Волков А.С., Дорошенко А.В., Гудкова Н.А.,
Томина Е.В.¹**
ФЕРРИТ КОБАЛЬТА КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ КАТАЛИЗАТОР
ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ..... 248

Курникова А.А., Ржаницына О.Ф., Румянцев Р.Н., Карапапас М.Е., Осадчая Т.Ю. ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ $\text{CuO/ZNO/\Gamma-Al}_2\text{O}_3$	250
Курочкин А.В., Смирнова С.С., Маркова Е.Б. ОСОБЕННОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОПАНА ПРИ ИЕРАРХИЧЕСКОМ ПРЕОБРАЗОВАНИИ СЛОЖНООКСИДНЫХ СИСТЕМ	252
Курьяков В.Н. УЛЬТРАМИКРОСКОПИЯ. ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ПРЯМОГО ИЗМЕРЕНИЯ ЧИСЛЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НАНОЧАСТИЦ В ЖИДКИХ СРЕДАХ	255
Кутузова Т.М., Ахмедьянова Р.А., Кузнецова О.М. ВЛИЯНИЕ ИНЕРТНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ РАБОТЫ КАТАЛИЗАТОРА – СУЛЬФОКАТИОНИТА LEWATIT K2420 В СИНТЕЗЕ БУТАДИЕНА-1,3 ИЗ ТРИОКСАНА-1,3,5 И ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА	257
Ласкин А.И., Зиннатов Р.А., Ильясов И.Р., Ламберов А.А. ИЗУЧЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПРИ ТРАНСФОРМАЦИИ СОЛЕЙ ПАЛЛАДИЯ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРА ГИДРИРОВАНИЯ	258
Латыпова С.Ш., Есева Е.А., Акопян А.В. АЭРОБНОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ МОДЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В ПРИСУТСТВИИ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ	260
Лебедев И.В., Марцинкевич Е.М., Брук Л.Г. ОСОБЕННОСТИ СОПРЯЖЁННОГО ПРОЦЕССА АЛЬДОЛЬНО- КРОТОНОВОЙ КОНДЕНСАЦИИ – ГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ	263
Левченко И.Н., Владимиров Г.К., Володяев И.В. МОДЕЛИРОВАНИЕ ТОЧЕК ФЕРМЕНТАТИВНОЙ АКТИВНОСТИ АКТИВИРОВАННОЙ ПРИРОДНЫМ КРАСИТЕЛЕМ КУМАРИНОМ С-525 ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПЛЕКСА ЦИТОХРОМА С С КАРДИОЛИПИОМ КАК ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА	265
Лефедова О.В., Немцева М.П., Шаронов Н.Ю. ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЯ И СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ НА ГИДРОГЕНИЗАЦИЮ ЗАМЕЩЕННЫХ 2-НИТРОАЗОБЕНЗОЛОВ НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ	266

- Лилякова Е.И., Старожицкая А.В.**
МОДЕЛИРОВАНИЕ ОДНОСТАДИЙНОГО СИНТЕЗА ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА ИЗ CO₂ НА КАТАЛИЗАТОРЕ CUO-ZNO-MNO/SAPO-18 269
- Локтева Е.С., Голубина Е.В., Каплин И.Ю., Маслаков К.И., Харланов А.Н., Исайкина О.Я.**
ДЕГИДРИРОВАНИЕ ПРОПАНА В ПРОПИЛЕН НА КАТАЛИЗАТОРАХ CRO_x-ZRO₂/SIO₂: ВЛИЯНИЕ ИСТОЧНИКА КРЕМНИЯ, МОДИФИКАЦИИ РУТЕНИЕМ И ОБРАБОТКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМОЙ..... 272
- Локтева Е.С., Шишова В.В., Песоцкий М.Д., Голубина Е.В., Маслаков К.И.**
ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЕ ДИКЛОФЕНАКА В ВОДЕ НА PD/AL₂O₃, МОДИФИЦИРОВАННОМ ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА: ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МОДИФИКАТОРА..... 275
- Лопатин М.Ю., Фёдорова А.А., Морозов И.В., Фёдорова Ю.Е., Смаль Е.А., Маслаков К.И., Верченко В.Ю., Петухов Д.И., Шаталова Т.Б., Рогов В.А., Еремеев Н.Ф., Садовская Е.М., Садыков В.А.**
СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ ЛАНТАНА И ПРАЗЕОДИМА СО СТРУКТУРОЙ АПАТИТА 278
- Лопатин М.Ю., Ан Г.С., Машкин М.Ю., Петухов Д.И., Шаталова Т.Б., Морозов И.В. Кустов А.Л., Фёдорова А.А.**
СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ ЛАНТАНА СО СТРУКТУРОЙ АПАТИТА 281
- Луговой Ю.В., Чалов К.В., Степачева А.А., Косивцов Ю.Ю., Сульман М.Г.**
ВЛИЯНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ПРОЦЕССЫ КРЕКИНГА ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТОВ БЫСТРОГО ПИРОЛИЗА ОТХОДОВ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ..... 283
- Майорова Е.И., Румянцева Т.А., Галанин Н.Е.**
СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА, МЕДИ И ЖЕЛЕЗА С 5-(2-ПИРИДИЛ)ТЕТРАБЕНЗО-ПОРФИРИНОМ 286
- Макаревич Н.А.**
ОБОБЩЕННЫЙ ФАКТОР НЕИДЕАЛЬНОСТИ В КЛАССИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЯХ ДЛЯ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ И КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ..... 287

Макаревич Н.А. ФАКТОР НЕИДЕАЛЬНОСТИ СИСТЕМ В ОЦЕНКЕ РЕАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ.....	290
Макаревич Н.А. МОДИФИЦИРОВАННОЕ УРАВНЕНИЕ РЕНЬИ ДЛЯ РАСЧЕТА АДСОРБЦИОННЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПО ЕДИНСТВЕННОЙ ИЗОТЕРМЕ АДСОРБЦИИ.....	292
Макаревич Н.А. СВОЙСТВА ВЫСОКО-ТЕМПЕРАТУРНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ ДЛЯ РЕАКЦИЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	294
Макова А.С., Чеснокова А.В., Кустов Л.М. МИКРОВОЛНОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕОЛИТА СО СТРУКТУРОЙ FERRIERITE: ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ СИНТЕЗА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ	298
Мамедова М.Т., Абасов С.И., Тагиев Д.Б., Зарбалиев Р.Р., Насибова А.Р. СОПРЯЖЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА В СТИРОЛ С ПАРОВОЙ КОНВЕРСИЕЙ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА	300
Мамедова М.Т., Абасов С.И., Тагиев Д.Б., Искендерова А.А., Иманова А.А. СОВМЕСТНАЯ КОНВЕРСИЯ ГАЗОВОГО БЕНЗИНА И ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ.....	303
Манаенков О.В., Кислица О.В., Матвеева В.Г. СИНТЕЗ МАГНИТНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СОРБЕНТОВ.....	305
Манекина А.В., Багдатов Р.А., Чистяков А.В., Цодиков М.В. СИНТЕЗ 1-БУТАНОЛА ИЗ ЭТАНОЛА В ПРИСУТСТВИИ МЕДЬ-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ	308
Мараева Е.В. СОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА ДЛЯ ТРЕХМЕРНОЙ ПЕЧАТИ	310
Мараева Е.В., Пермяков Н.В. НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ ГИДРОКСИАПАТИТ В АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ	312

Марков А.Н., Капинос А.А., Воротынцев А.В., Петухов А.Н., Головачева А.А., Докин Е.С., Грачев П.П. ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ МЕТОДОМ ИНДУКЦИОННОЙ ПОТОКОВОЙ ЛЕВИТАЦИИ ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ CO ₂	314
Марцинкевич Е. М., Лебедев И.В., Брук Л.Г., Флид В.Р. АЛЬДОЛЬНО-КРОТОНОВАЯ КОНДЕНСАЦИЯ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ НА ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ.....	315
Матвеева А.Н., Омаров Ш.О. ПАРОВОЙ И ВОДЯНОЙ РИФОРМИНГ ГЛИЦЕРИНА НА NI/SEO ₂ КАТАЛИЗАТОРАХ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ РАСТВОРНОГО ГОРЕНИЯ	316
Матвеева В.Г., Манаенков О.В., Григорьев М.Е., Сальникова К.Е., Михайлов С.П., Никошвили Л.Ж. СОЗДАНИЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ КОНВЕРСИИ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ	319
Матвеева В.Г., Тихонов Б.Б., Лисичкин Д.Р., Стадольникова П.Ю., Сульман М.Г. СИНТЕЗ МАГНИТООТДЕЛЯЕМОГО БИОКАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ГЛЮКОЗООКСИДАЗЫ.....	321
Машкин М.Ю., Баткин А.М., Фёдорова А.А., Кустов А.Л. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА И ДОБАВКИ АЛЮМИНИЯ НА СВОЙСТВА МЕДЬ-ЦИНКОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ CO ₂ В МЕТАНОЛ	324
Медведев А.А., Бельдова Д.А., Машкин М.Ю., Кустов А.Л. ВЛИЯНИЕ ПРОМОТИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ КАЛИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА В ПРОЦЕССЕ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА	326
Мещерякова А.А., Титов С.А., Томина Е.В. ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФЕРРИТА НИКЕЛЯ	328
Миленькая Е.А., Белых Л.Б., Стеренчук Т.П., Скрипов Н.И., Корнаухова Т.А., Шмидт Ф.К. ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРЯМОМ СИНТЕЗЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА.....	330

Милютин В.В., Некрасова Н.А., Каптаков В.О. СОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ОТ ТОКСИЧНЫХ ПРИМЕСЕЙ.....	332
Мирзалиева С.Э., Ахмедова Н.Ф., Мамедова А.З., Мамедов С.Э. ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРЯМОГОННОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА ТИПА ZSM-5	333
Митрофанов А.С., Сырбу С.А. АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ И ШУНГИТА В МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ СЕРОДОДОРОДНОЙ КОРРОЗИИ И ТВЕРДЫХ СМАЗКАХ.....	335
Михаленко И.И., Волков С., Ильичева А.А., Подзорова Л.И. АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СЛОЖНООКСИДНЫХ АЛЮМОЦИРКОНИЕВЫХ ПОРОШКОВ С YB, SM, SR, SA	337
Михеева Н.Н., Сальников Я.Е., Грабченко М.В., Салаев М.А., Мамонтов Г.В. РАЗРАБОТКА ОКСИДНЫХ $SeO_2-ZrO_2-MnO_x$ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ СО И САЖИ.....	340
Мурга З.В., Михаленко И.И., Фортальнова Е.А., Вахрушев Н.Е., Подзорова Л.И. УГЛЕРОД В РЕАКЦИИ CH_4+CO_2 НА НИКЕЛЕ С НОСИТЕЛЯМИ Al_2O_3 И ZrO_2 , ПОЛУЧЕННЫМИ МЕТОДОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ.....	343
Мухина В.М., Абубикерова В.А. АКТИВНЫЙ УГОЛЬ НА ОСНОВЕ УГЛЕПЕКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ДЕТОКСИКАЦИИ ПОЧВ ОТ ОСТАТКОВ ГЕРБИЦИДОВ	346
Мячина М.А., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ MO_2C/UNT В РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА.....	348
Найденко Е.В., Грачева А.А., Копытовская А.Д., Власова Е.А. КАЛЬЦИЙ- И МАГНИЙСОДЕРЖАЩИЕ КАРКАСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ: СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА	349
Налимова С.С., Шомахов З.В. УПРАВЛЕНИЕ СВОЙСТВАМИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ	351

- Неволина С.А., Дик П.П., Сальников В.А., Пимерзин А.А.**
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА НА ГЛУБИНУ КИСЛОТНОГО
ДЕАЛЮМИНИРОВАНИЯ ЦЕОЛИТА Y 354
- Немцева М.П., Лефедова О.В.**
ОСОБЕННОСТИ ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ 2-НИТРО-2'-
ГИДРОКСИ-5'-МЕТИЛАЗОБЕНЗОЛА НА ПРОМОТИРОВАННЫХ
НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ
ВОДОРОДА 356
- Никитин К.А., Осадчая Т.Ю., Афинеевский А.В., Прозоров Д.А.**
ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ НИТРАТА АММОНИЯ НА УДЕЛЬНУЮ
ПЛОЩАДЬ ПОВЕРХНОСТИ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ
СИНТЕЗИРОВАННЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ 359
- Никитин К.А., Афинеевский А.В., Осадчая Т.Ю., Прозоров Д.А.**
МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНЕСЁННЫХ НИКЕЛЕВЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ
УГЛЕРОДНЫХ СВЯЗЕЙ НА ПРИМЕРЕ МОДЕЛЬНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ 361
- Никифорова Т.Е., Вокурова Д.А.**
МОДИФИКАЦИЯ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА
УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ 363
- Новикова Л.А., Котова А.В., Томина Е.В.**
КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЦИИ ИОНОВ Cu^{2+}
ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НОВЫМИ СОРБЦИОННЫМИ
МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТА ЦИНКА
И ПРИРОДНОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА 366
- Обухов Е.О., Хусяинова К.Р., Либерман Е.Ю., Гаспарян М.Д.,
Грунский В.Н.**
ВЫСОКОПОРИСТЫЕ ЯЧЕИСТЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ
МОНООКСИДА УГЛЕРОДА 368
- Овчинников Н.Л., Виноградов Н.М., Гордина Н.Е., Бутман М.Ф.**
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АКТИВИРУЮЩИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ
ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ФОТОАКТИВНОГО TiO_2 -ПИЛЛАРНОГО
МОНТМОРИЛЛОНИТА 371
- Омаров Ш.О.**
МОДИФИЦИРОВАНИЕ И ИЗМЕНЕНИЕ ПРЕДЫСТОРИИ $\text{ZrO}_2 \cdot \text{NH}_2\text{O}$
КАК СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ АКТИВНОСТИ И СТАБИЛЬНОСТИ
 Ni/ZrO_2 КАТАЛИЗАТОРОВ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ ГЛИЦЕРИНА . 374
- Отамухамедова Г.К., Зиядуллаев О.Э., Икрамов А., Аблакулов Л.К.**
РЕАКЦИЯ АЛКИНИЛИРОВАНИЯ КЕТОНОВ ГЕКСИНОМ-1
В КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Co}^{\text{TR}}\text{BU}$ 377

Павлова И.Н., Котова А.О., Алехина И.Е. МОДИФИКАЦИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ АДСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ ТИПА Y ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ.....	378
Павлова Э.А., Луканов М.М., Белова Н.В. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КАРНОЗИНА С 18-КРАУН-6 ЭФИРОМ	379
Пахомов Н.А., Григорьев А.С., Выскубов Д.С. , Колесник Е.А. ПРИМЕНЕНИЕ ПРОДУКТА ТЕРМОАКТИВАЦИИ ГИБСИТА ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ АЛЮМООКСИДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ И КАТАЛИЗАТОРОВ: ДОСТОИНСТВА И НЕДОСТАТКИ	380
Петухова Г.А., Дубинина Л.А. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ АДСОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ УЛАВЛИВАНИЯ ПАРОВ АММИАКА.....	383
Печенкин А.А., Захарова И.В., Потемкин Д.И., Снытников П.В. ПОЛУЧЕНИЕ ЛЕГКИХ ОЛЕФИНОВ ПО РЕАКЦИИ ГИДИРОВАНИЯ СО ₂ НА ИНДИЙ-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ.....	385
Пичугина Д.А., Бандурист П.С. ОСОБЕННОСТИ ПОИСКА ПЕРЕХОДНЫХ СОСТОЯНИЙ В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ СО НА СУЛЬФИДНЫХ КЛАСТЕРАХ МЕДИ	387
Платонов О.И. ТЕРМОДИНАМИКА И РЕАЛИИ КЛАУС – ПЕРЕРАБОТКИ СЕРОВОДОРОДА В РЕАКТОРАХ КЛАУСА	389
Поляков С.В., Подрыга В.О., Тарасов Н.И. МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕЧЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО ФЛЮИДА В ПРОТОЧНОМ ХИМРЕАКТОРЕ СО СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА	393
Пономарев И.В., Загайнов И.В., Трусова Е.А. ВЛИЯНИЕ БЕСКИСЛОРОДНОГО ГРАФЕНА НА АКТИВНОСТЬ MN-SE-ОКСИДНОГО КОМПОЗИТА В МОДЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО	395
Потемкин Д.И., Шилов В.А., Горлова А.М., Рубан Н.В., Шигаров А.Б. Зажигалов С.В., Загоруйко А.Н., Рогожников В.Н., Печенкин А.А., Собянин В.А., Снытников П.В. КОМПОЗИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ В СИНТЕЗ-ГАЗ	398

Пыцкий И.С., Кузнецова Е.С., Буряк А.К. ЛАЗЕРНО-ДЕСОРБЦИОННАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ И ПРЯМОЙ КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ДЛЯ ШИРОКОГО КРУГА ЗАДАЧ	401
Разворотнева Л.С., Голодухина С.В., Либерман Е.Ю., Егорышева А.В. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ОКСИДА КОБАЛЬТА НА ПОДЛОЖКЕ $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$	402
Разницына В.М., Шафигулин Р.В., Куркин В.А., Буланова А.В. ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ И ФЛАВОНОИДОВ ИЗ ВОДНО-АЦЕТОНИТРИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ, НА НЕПОЛЯРНЫХ СОРБЕНТАХ.....	405
Раш А.А., Конькова Т.В., Либерман Е.Ю., Гайдукова А.М. ПЕРЕРАБОТКА КРАСНОГО ШЛАМА В КАТАЛИЗАТОР ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА	407
Романенко Ю.Е. ПОЛУЧЕНИЕ СКЕЛЕТНОЙ МЕДИ ОБРАБОТКОЙ СПЛАВА ДЕВАРДА ГИДРОКСИДОМ НАТРИЯ.....	409
Ростовщикова Т.Н., Еуров Д.А., Курдюков Д.А., Удалова О.В., Шилина М.И. НАНОКРЕМНЕЗЕМЫ, ДЕКОРИРОВАННЫЕ ОКСИДАМИ КОБАЛЬТА И ЦЕРИЯ, В КАТАЛИЗЕ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО	410
Рубцова М.И., Аль-Жажан Я., Глотов А.П. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТА	413
Румянцев Р.Н., Курникова А.А., Афинеевский А.В., Осадчая Т.Ю., Севергина Е.С. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА.....	416
Рябков А.А., Натарева С.В. РАЗРАБОТКА ИОНООБМЕННЫХ АППАРАТОВ С ПЛОТНЫМ НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО КАТИОНИТА.....	418
Савельева А.С., Баруздина Е.А., Князев А.С., Мамонтов Г.В. ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЕБРА В НИЗКОМОДУЛЬНЫХ ЦЕОЛИТАХ AGLILSX НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОЗДУХА И ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОРОДА	419

Савинская Е.А., Буйко М.С., Митрошина А.А., Фидченко М.М., Алехина М.Б.	
ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА В УГЛЕРОДНО-МИНЕРАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ МОНТМОРИЛЛОНИТОВОЙ ГЛИНЫ НА СТЕПЕНЬ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ	421
Сальников В.С.	
ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ. ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ .	424
Сальникова Н.В., Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Смирнов Е.П., Смирнов Д.В., Никитин К.А.	
ГИДРИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ И СЕРОЕМКОСТЬ АДСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА С ДОБАВКАМИ ОКСИДА ЦИНКА И АЛЮМИНИЯ	425
Самойлов Н.А.	
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ ГИДРООЧИСТКА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА КАК ПРИНЦИП ОПТИМАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРА	427
Самойлов Н.А.	
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРЕХРЕАКТОРНОГО БЛОКА УСТАНОВКИ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА .	430
Сахарова Ю.Н., Ильин А.А., Птицына К.О.	
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ОКСИДА АЗОТА (I)	433
Сейоум М.Б., Иванова Т.В., Трошина М.С.	
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ НА ПРОЦЕСС ОЧИСТКИ КОНВЕРТИРОВАННОГО ГАЗА ОТ CO ₂	436
Серебренников Д.В., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И.	
ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ПЕНТЕНА НА NI-МОДИФИЦИРОВАННОМ АМОРФНОМ МЕЗОПОРИСТОМ АЛЮМОСИЛИКАТЕ ASM	441
Серомлянова К.А., Удалая В.С., Маркова Е.Б.	
ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕКСТУРНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ MOF-CU-VTC ПРИ МОДИФИКАЦИИ УГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЕЙ ...	442
Синева Л.В., Смирнова В.Э., Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З.	
БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СО-ЦЕОЛИТНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ — КЛЮЧ К УПРАВЛЕНИЮ СОСТАВОМ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША	445

Синицин С.А., Шуляка С.Е., Гаврилов Ю.В., Костюченко В.В. ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЙ ЖЕЛЕЗО-МОЛИБДЕНОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТАНОЛА В ФОРМАЛЬДЕГИД	448
Сироткин Н.А., Хлюстова А.В., Титов В.А., Агафонов А.В. ПЛАЗМЕННО-ЖИДКОСТНЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ, ОБЛАДАЮЩИХ ВЫСОКИМИ СОРБЦИОННЫМИ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ	451
Смакотина В.В., Ветрова М.А., Иванцова Н.А. ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА В КАЧЕСТВЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРА	454
Смирнов Д.В., Курникова А.А., Прозоров Д.А., Афинеевский А.В. АДСОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ВОДОРОДА	456
Смирнова В.Э., Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Грязнов К.О., Мордкович В.З. ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ АТИПИЧНОГО МОЛЕКУЛЯРНО- МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА- ТРОПША В ПРИСУТСТВИИ СО-ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	458
Смирнова Д.Н., Смирнов Н.Н., Гришин И.С. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТА УГОЛЬ – БЕНТОНИТ	460
Смирнова Д.Н., Алексеева О.В., Носков А.В. АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА ГАЛЛУАЗИТ- МАГНЕТИТ	462
Смирнова Е.М., Кустов А.Л., Глотов А.П. ИССЛЕДОВАНИЕ FE- И CU-ZN-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК И ЦЕОЛИТА ТИПА MF1 В ГИДРИРОВАНИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА	464
Смирнов С.М., Крашенинникова О.В., Сыров Е.В., Князев А.В. ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ СЛОИСТЫХ ТИТАНОНИОБАТОВ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ КРАСИТЕЛЯ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО	467
Солнцева Д.В., Конькова Т.В., Ванчурич В.И. СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНОГО МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА ДИГИДРИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА	469

Соловцова О.В., Хозина Е.В., Меньщиков И.Е., Школин А.В., Фомкин А.А. ОСОБЕННОСТИ КОМПАКТИРОВАНИЯ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР.....	472
Соломоник И.Г., Мордкович В.З. ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМА ВОССТАНОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША	475
Степачёва А.А., Маркова М.Е., Луговой Ю.В., Манаенков О.В., Долуда В.Ю., Михайлов С.П. СОСТАВ И СТРУКТУРА БИОУГЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ПИРОЛИЗА, ТОРРЕФИКАЦИИ И ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ КАРБОНИЗАЦИИ	478
Стрекалова А.А., Шестеркина А.А., Кустов Л.М. МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИНИТРОБЕНЗОЛА...	480
Стыценко В. Д., Мельников Д.П., Глотов А.П. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА И БЕНЗОЛА.....	482
Сырбу С.А., Наумов А.Г., Митрофанов А.С., Таратанов Н.А. РОЛЬ АДСОРБЕНТОВ В МИКРОКАПСУЛИРОВАННЫХ СМАЗОЧНО- ОХЛАЖДАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДСТВАХ	486
Тагиева Ш.Ф., Алиева Н.М., Исмаилов Э.Г., Керимова-Джафарова У.Н. ПОДБОР КАТАЛИЗАТОРА ГИДРИРОВАНИЯ CO ₂ В МЕТАНОЛ МЕТОДОМ ТЕРМОАНАЛИЗА	488
Тарасов Н.И., Поляков С.В., Подрыга В.О. ПРОГРАММНАЯ СРЕДА ДЛЯ СУПЕРКОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	490
Тарасюк И.А., Вашурин А.С. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ФОСФИДОВ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ, НАНЕСЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТЬ МЕЗОПОРИСТОГО (SiO ₂)N.....	493
Токранов А.А., Токранова Е.О., Шафигулин Р.В., Буланова А.В. МЕЗОПОРИСТЫЙ СИЛИКАГЕЛЬ, ДОПИРОВАННЫЙ ТЕРБИЕМ И МОДИФИЦИРОВАННЫЙ СЕРЕБРОМ, КАК СЕЛЕКТИВНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ГИДРИРОВАНИЯ СМЕСЕЙ ГЕКСИН-1/ГЕКСЕН-1 И ГЕПТИН-1/ГЕТПЕН-1	494

Трафимов А.В., Вишневская А.Л., Тагандурдыева Н.А., Гизетдинова А.Ф., Баянов В.А., Пимерзин А.А. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АЛЮМООКСИДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ТЕРМОАКТИВИРОВАННОГО ГИББСИТА ОТ УСЛОВИЙ ПЕПТИЗАЦИИ.....	497
Тухватшин В.С., Талипов Р.Ф. КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ИЗОБУТИЛЕНА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ В ПРИСУТСТВИИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТОВ.....	499
Тюканова К.А., Родионов В.П., Шарова Ю.С., Извекова Т.В., Гушин А.А. ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАЗМЕННО-КАТАЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ ДЕСТРУКЦИИ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	501
Убаськина Ю.А., Алехина М.Б. О НЕКОТОРЫХ ИНТЕРЕСНЫХ СВОЙСТВАХ МОЛОДОГО ОЗЕРНОГО ДИАТОМИТА.....	504
Усачева Т.Р., Куранова Н.В., Кабиров Д.Н., Ануфриков Ю.А., Шашерина А.Ю. ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НИКЕЛЯ (II) С КРАУН-ЭФИРАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭТАНОЛА	507
Утеева Ж.Д., Дачникова А.А., Гуськов В.Ю. ИЗУЧЕНИЕ СПОСОБНОСТИ К ХИРАЛЬНОМУ РАСПОЗНАВАНИЮ ЦЕОЛИТОПОДОБНОГО МАТЕРИАЛА $LiCu_2[VP_2O_8(OH)_2]$	509
Фахретдинов Д.Ш., Якупов И.Ш., Латыпова Э.Р., Талипов Р.Ф. КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АКРИЛОНИТРИЛА И ПИПЕРИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ СИНТЕТИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА NaX	511
Филатова А.Е., Сульман А.М., Шиманская Е.И., Гребенникова О.В., Михайлов С.П. ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНОЙ ПОДЛОЖКИ КАТАЛИЗАТОРА НА ПРОЦЕСС КОНВЕРСИИ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ	512
Филатова Н.В., Косенко Н.Ф., Павлова К.А. СИНТЕЗ МАГНЕЗИОХРОМИТА МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ КСЕРОГЕЛЕЙ.....	515
Филиппова Н.А., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И. СИНТЕЗ ПИРИДИНОВ НА ЦЕОЛИТАХ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ	517
Хейн Мьят Лвин, Яровая О.В. ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН СО СЛОЕМ V_2O_5	519

- Ходосова Н.А., Томина Е.В., Мануковская В.Е., Корчагина А.Ю.**
СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ БИУГЛЯ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСИНЫ
БЕРЕЗЫ В ОТНОШЕНИИ ИОНОВ МЕДИ(II) 522
- Чернова К.А., Березина Г.Р.**
ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ НЕСИММЕТРИЧНОГО СТРОЕНИЯ С ФРАГМЕНТАМИ
2-ФЕНИЛИНДЕНА..... 524
- Чужайкин И.Д., Баринев Д.С., Орехов С.В.**
ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ОБЪЁМА МОЛЕКУЛЫ ТЕМПЛАТА
НА СТЕПЕНЬ ВКЛЮЧЕНИЯ ИОНОВ ВАНАДИЯ В СТРУКТУРУ
ИЕРАРХИЧЕСКОГО СИЛИКАЛИТА 526
- Шабуня С.И., Минкина В.Г., Калинин В.И.**
КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРОЛИЗА БОРОГИДРИДА
НАТРИЯ С ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ МОДЕЛЬЮ
АДСОРБЦИИ/ДЕСОРБЦИИ..... 528
- Шаманаев И.В., Власова Е.Н., Пахарукова В.П., Герасимов Е.Ю.,
Яковлев И.В., Федоров А.Ю., Бухтиярова Г.А.**
ГИДРОКОНВЕРСИЯ МЕТИЛПАЛЬМИТАТА
В ПРИСУТСТВИИ НИКЕЛЬ-ФОСФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
НА КОМПОЗИТНЫХ $Al_2O_3-SAPO-11$ И $Al_2O_3-ZSM-5$
НОСИТЕЛЯХ 531
- Шамсиев Р.С., Флид В.Р.**
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
АДСОРБЦИИ НОРБОРНАДИЕНА И НОРБОРНЕНА
НА ПОВЕРХНОСТИ PD 534
- Шамсуллин Д.Ф., Егорова С.Р., Ламберов А.А., Ермолаев Р.В.,
Курбангалеева А.З.**
ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЯМИ КРЕМНИЯ
И ФТОРА АЛЮМОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ
ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА 535
- Шарапов Н.А., Лихарева Н.Д., Ковалев А.Ю.**
ИЗМЕНЕНИЕ ГИДРОФИЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ГЕНЕРАЦИИ
ИМПУЛЬСНОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА 538
- Шаронов Н.Ю., Федорова А.А.**
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДСОРБЦИИ 2-ХЛОР-
4-НИТРОАНИЛИНА НА УГЛЕ ИЗ РАСТВОРОВ 2-ПРОПАНОЛА 540

Шестеркина А.А., Стрекалова А.Б., Журавлева В.С., Кустов Л.М. ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА БАЗЕ НЕБЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (FE, CU, NI) ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ И КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	541
Шишилов О.Н., Данюшевский В.Я., Флид В.Р., Гусейн-заде С.Н., Ахмадуллина Н.С. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЦИКЛОАЛКАНОВ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ	543
Шуляка С.Е., Синицин С.А. ПЕРСПЕКТИВНЫЙ КАТАЛИЗАТОР СЖИГАНИЯ НИЗКОСОРТНЫХ И НЕКОНДИЦИОННЫХ ТОПЛИВ	546
Эльтеков А. Ю., Эльтеков Ю.А. АДСОРБЦИЯ ГЛОБУЛЯРНЫХ БЕЛКОВ ПОРИСТЫМИ КРЕМНЕЗЕМАМИ	549
Эльтеков А.Ю., Буряк А.К. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ПРИМЕНЕНИЕ АДСОРБЕНТА СБА-15.....	550
Юн Э.А., Боброва М.С., Либерман Е.Ю., Клеусов Б.С., Конькова Т.В. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СЛОЖНООКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ $Se_{0,9}Zr_{0,05}Me_{0,05}O_{2-\Delta}$, ГДЕ ME – LA, ND, НО В РЕАКЦИИ ГЛУБОКОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА	551
Язовцева О.С., Губайдуллин И.М., Загоруйко А.Н., Пескова Е.Е. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ СЛОЯ СФЕРИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА	554
Яковенко Р.Е., Волик А.В., Шилов М.А., Салиев А.Н., Краснякова Т.В., Митченко С.А. ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ VIII ГРУППЫ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ АММИАКА	556
Яковлев А.В., Назметдинова А.И. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМООКСИДНОГО НОСИТЕЛЯ СФЕРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ	559

Aminev T.R., Tsyganenko A.A. and Pestsov O.S. MECHANISMS OF OZONE INTERACTION WITH MODEL AEROSOLS	561
Korina E.A., Abramyan A.D., Bol'shakov O.I., Avdin V.V., Savić S., Manojlović D., Stanković V., Stanković D.M. MICROSPHERICAL TITANIUM-PHOSPHORUS DOUBLE OXIDE: HIERARCHICAL STRUCTURE DEVELOPMENT FOR SENSING APPLICATIONS	564
Nyan H.L., Yarovara O.V. SYNTHESIS OF CERAMIC MEMBRANES WITH COATED LAYERS USING AGGREGATIVELY STABLE AQUEOUS DISPERSIONS OF MnO_2 NANOPARTICLES	567
Shergin Ya.V., Shelyapina M.G., Satikova E.A., Tsyganenko A.A. QUANTITATIVE CHARACTERIZATION OF ZEOLITES BY FTIR SPECTROSCOPY OF ADSORBED CO	570
Tsyganenko A.A. ADVANCES IN FTIR SPECTROSCOPY OF REACTION MECHANISMS ANF ACTIVE SITES OF CATALYSTS	573
СОДЕРЖАНИЕ	574

Электронное научное издание

**АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ
ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И АДСОРБЕНТОВ**

Тезисы опубликованы в авторской редакции.

Выпускающий редактор Г. А. Кайнова

Выполнено с готового оригинал-макета

Подписано к использованию 20.09.2023. Формат 60x84/8. Усл. печ. л. 69,74.
Заказ 1789.

Издательство «Бук». 420029, г. Казань, ул. Академика Кирпичникова, д. 25.



БУК

ИЗДАТЕЛЬСТВО
www.bukbook.ru

ISBN 978-5-907753-35-8



9 785907 753358